Série A, N° 2219
N° d'ordre :
3090

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mme CHAH. MOURADOFF née FOUQUET LUCIE

1re THÈSE. — CONSTRUCTION D'UN APPAREIL POUR LA MESURE TRÈS PRÉCISE DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE DES LIQUIDES.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3 Mai 1948 devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS..... *Président.*
PAUTHENIER..... } *Examinateurs.*
VASSY..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1949

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du Candidat : **MOURADOFF-FOUQUET.**
Prénom : **Lucie.**

Date de la soutenance : 3 mai 1948.
Numéro d'ordre : 3090.

MOURADOFF-FOUQUET (L.). — Construction d'un appareil pour la mesure très précise de la constante diélectrique des liquides. *Paris,* Masson, 1949. In-8°, 57 p., 21 fig., 7 courbes.

Th. Sc. Phys., Paris, 1949. Série A, 2219, N° 3090.

MOURADOFF-FOUQUET (L.). — Construction d'un appareil pour la mesure très précise de la constante diélectrique des liquides. *Paris,* Masson, 1949. In-8°, 57 p., 21 fig., 7 courbes.

Th. Sc. Phys., Paris, 1949. Série A, 2219, N° 3090.

MOURADOFF-FOUQUET (L.). — Construction d'un appareil pour la mesure très précise de la constante diélectrique des liquides. *Paris,* Masson, 1949. In-8°, 57 p., 21 fig., 7 courbes.

Th. Sc. Phys., Paris, 1949. Série A, 2219, N° 3090.

MOURADOFF-FOUQUET (L.). — Construction d'un appareil pour la mesure très précise de la constante diélectrique des liquides. *Paris,* Masson, 1949. In-8°, 57 p., 21 fig., 7 courbes.

Th. Sc. Phys., Paris, 1949. Série A, 2219, N° 3090.

Série A, N° 2219
N° d'ordre :
3090

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mme CHAH. MOURADOFF née FOUQUET LUCIE

1re THÈSE. — CONSTRUCTION D'UN APPAREIL POUR LA MESURE TRÈS PRÉCISE DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE DES LIQUIDES.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3 Mai 1948 devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS..... *Président.*
PAUTHENIER..... } *Examinateurs.*
VASSY..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1949

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM ..	T	Botanique.
G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions, et Topologie.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	T	Géologie.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.
PAUTHENIER.....	T	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.
JOB.....	T	Chimie générale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY.....	T	Mécanique appliquée.
COMBES..... ..	T	Physiologie végétale.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.
PÉRÈS.....	T	Mecanique rationnelle.
HACKSPILL	T	Chimie minérale.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	T	Technique aeronautique
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	T	Hautes temperatures.
CHAZY	T	Mécanique analytique
H. GAULT.....	T	Chimie appliquée.
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.
VALIRON	T	Calcul différentiel et calcul intégral.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquee.
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	T	Mathématiques générales.
J. BOURCART.....		Géographie physique et Géologie dynamique.
AUBEL	T	Chimie biologique.
Mme JOLIOT-CURIE.	T	Physique générale et Radio-activité.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie. Institut Henri Poincaré.
CHAUDRON.....	T	Chimie.
WYART.....		Minéralogie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER.....		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....	T	Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
FAVART.....		Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN		Biologie animale (P.C.B.).
CHRÉTIEN.....		Chimie (P. C. B.).
P. DRACH		Zoologie.
KASTLER		Physique.
CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
BAUER.....	T	Chimie-physique.
RIVIÈRE.....		Géologie (P. C. B.).
GAUTHERET.....		Biologie végétale (P.C.B.).
LUCAS.....		Physique.
MAX MORAND		Physique.
ARNULF.....		Optique appliquée.
A. THOMAS.....		Évolution des êtres organisés.
SOLEILLET.....		Physique.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON.....	T	Astronomie.
FROMAGEOT.....		Chimie biologique.
LAPORTE.....		Physique générale et Radioactivite.
JANET.....		Mathématiques générales.
PETIT.....	T	Biologie maritime.
QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN.....		Biologie animale (P.C.B.).
EICHORN		Biologie végétale (P.C.B.).
DE CUGNAC.....		Biologie végétale (P.C.B.).
LAVAL		Physique (P. C. B.).
Mlle CAUCHOIS....		Chimie-Physique.
THELLIER.....		Physique du Globe.
AUDUBERT		Electrochimie.
L'HÉRITIER.....		Génétique.

Secrétaire..... CH. MONIER.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MON PÈRE

CONSTRUCTION D'UN APPAREIL POUR LA MESURE TRÈS PRÉCISE DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE DES LIQUIDES

Par Mme MOURADOFF-FOUQUET
Attachée de Recherches au C. N. R. S.

INTRODUCTION

Je me suis proposé dans ce travail la construction et la mise au point d'un appareil permettant de mesurer la constante diélectrique des liquides avec une extrême précision, dans le domaine des ondes moyennes et à différentes températures.

On est très frappé, quand on examine les travaux relatifs aux propriétés diélectriques des corps, par la divergence des résultats expérimentaux.

Les auteurs qui entreprennent une étude théorique en se basant sur les résultats publiés avouent devoir prendre une moyenne entre quantité de valeurs différentes relatives à un même composé.

Ceux qui recherchent la structure moléculaire d'un corps moins couramment mesuré, ne peuvent conclure que sous la réserve de l'incertitude de leurs propres mesures.

Il semble donc que la question de la précision des mesures soit d'une importance primordiale dans l'état actuel des recherches. On verra plus loin que la méthode que j'ai employée permet d'atteindre une précision qui dépasse de loin celles de beaucoup de mesures antérieures.

Le montage réalisé permet d'obtenir, pour des expériences répétées dans les mêmes conditions, une constance des résultats atteignant 1/20 000. On s'en assure en effectuant une série de mesures permettant, outre la vérification de l'appareil lui-même, l'étude de certains corps au point de vue diélectrique.

Or, les controverses sont vives en ce qui concerne les moyens quantitatifs d'étude diélectrique des liquides, et il se présente une

difficulté quant au choix de la formule à adopter, pour déduire une valeur correcte de la polarisation à partir des données expérimentales.

C'est à la fin du siècle dernier que sont effectuées les premières recherches dans ce sens ; elles aboutissent à des relations qui unissent la constante diélectrique ou l'indice de réfraction avec la densité ; ce sont les formules de Lorentz-Lorenz (1) et Clausius Mosotti (2) (3) :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d}=C^{te} \qquad \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{d}=C^{te}.$$

n indice de réfraction,
M masse molaire,
ε constante diélectrique,
d densité.

En 1912 Debye (4) fait l'hypothèse de l'existence d'un moment électrique permanent pour les molécules dyssymétriques et bâtit une théorie qui s'inspire beaucoup de celle précédemment développée par Langevin pour le paramagnétisme ; il explicite la constante des deux formules mentionnées plus haut, proposant une expression en deux termes distincts :

— l'un relatif à la déformation du milieu sous l'effet de l'onde électromagnétique,

— l'autre relatif à l'orientation des dipôles permanents.

Par la suite Van Arkel et Snoek (5) proposent une modification à cette formule, il s'agit d'un terme additionnel relatif aux interactions moléculaires et qui s'accorde avec la décroissance de la polarisation quand la concentration augmente.

Debye (8) tente à son tour en 1935 une révision de sa propre théorie ; il fait intervenir des forces qui restreignent la rotation moléculaire et gênent l'orientation.

Puis, c'est la théorie d'Onsager (9) introduisant l'idée d'un champ d'interaction de même direction que les dipôles et sans action sur leur orientation.

Ce travail permet l'explication de la formule semi-empirique de Van Arkel. Il a d'ailleurs suscité de nombreuses études, les chercheurs croyant trouver ici la solution du problème ont fait des travaux de vérification expérimentaux très importants, notamment, ils se sont intéressés à l'évaluation des écarts respectifs entre les mesures effectuées sur la vapeur et celles obtenues par les méthodes de Debye et Onsager. En fait, les écarts sont du même ordre de grandeur.

La méthode d'Onsager présente aussi des déficiences, dénoncées depuis par plusieurs théoriciens et certains la combattent vivement.

On relève à ce sujet l'étude de Franck (10), critique parallèle et serrée des deux théories précitées et celle de Fröhlich (11). Ultérieurement Kirkwood (12) s'est intéressé à la question et a proposé une

théorie qui se base sur la mécanique statistique ; il espère obtenir des formules rigoureusement exactes pour l'évaluation de la polarisation diélectrique des liquides polaires. Dans le même esprit, Bauer et Massignon montrent comment on pourrait réviser les deux théories de base d'Onsager et Debye en y introduisant leur conception du champ cristallin ; ils pensent ainsi se rapprocher d'une meilleure représentation des faits. En réalité, les deux méthodes de base de Debye et d'Onsager restent seules facilement utilisables en pratique. Il est difficile de choisir entre les deux ; chacune a ses domaines de prédilection où il semblerait qu'on puisse lui donner la préférence parce que dans ce cas particulier elle donne un résultat un peu plus proche de celui qui est obtenu avec le gaz.

Aucune des deux n'est parfaite, pourtant elles ont l'avantage de donner le plus souvent une très bonne approximation. Elles utilisent des facteurs facilement mesurables, la méthode d'Onsager autorisant en outre une étude directe du liquide pur. On s'en tiendra donc ici, pour les mesures physico-chimiques, à la formule de Debye dans le cas des solutions très diluées, en essayant de pousser la dilution à l'extrême limite compatible avec la sensibilité des appareils, puis on examinera les résultats fournis par la formule d'Onsager pour l'étude des liquides purs.

L'exposé du travail qui va suivre se divise de la façon suivante :

Chapitre premier.

J'étudie dans le chapitre premier les différentes méthodes proposées pour le calcul de la polarisation et du moment polaire des liquides, afin de choisir celles qui seront utilisées dans les quelques mesures physico-chimiques entreprises ici.

Ce chapitre comporte donc :

1) une étude théorique des diélectriques, avec un rappel sommaire de la théorie de Debye, montrant comment on peut déduire la valeur de la polarisation d'un corps polaire en solution très diluée, de la mesure de la constante diélectrique et de la densité des solutions à des températures et des concentrations variées ;

2) il présente quelques essais tentés par des théoriciens pour trouver une expression qui rende mieux compte des faits dans certains cas où la formule de Debye est nettement insuffisante.

Chapitre II.

1) Ce chapitre expose le principe de la méthode de mesure utilisée, et présente le montage indiquant le rôle de chacun des appareils dans l'ensemble.

2) Il étudie les appareils du montage dans leurs détails de

construction, leur fonctionnement particulier et les possibilités de précision qu'ils laissent espérer.

3) Il indique les améliorations apportées aux mesures pondérales.

Chapitre III.

Le chapitre III expose les résultats de mesures effectuées avec l'appareil décrit dans le chapitre précédent.

Nous nous efforçons d'étudier ici quelques problèmes physico-chimiques se rattachant aux propriétés diélectriques des corps.

1) Nous présentons d'abord les mesures les mieux qualifiées pour permettre l'appréciation de l'appareil, c'est-à-dire, les mesures très précises de la constante diélectrique d'échantillons de benzène et de nitrobenzène excessivement purs préparés par le bureau des étalons physico-chimiques de Bruxelles sous la direction de M. le professeur Timmermans. Nos mesures concordent jusqu'à la 4e décimale avec celles effectuées à Bruxelles pour la mesure de la constante diélectrique du benzène, ceci représente une précision de $\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = 1/20\,000$.

En ce qui concerne le nitrobenzène nous avons, d'autre part, remarqué une anomalie que nous essayons d'interpréter.

2) Dans l'étude d'un carbure éthylénique le diméthyle 2-4 pentadiène 2-4 préparé à l'institut de Chimie de Besançon sous la direction de M. le professeur Jacquemain, nous faisons une comparaison entre les résultats fournis par la méthode de Debye en solution diluée, et ceux obtenus grâce aux mesures effectuées sur le liquide pur par le procédé Onsager.

3) Nous tentons de déterminer les propriétés diélectriques d'un corps polaire dissous dans un autre corps polaire connu. En effet, le peroxyde du carbure éthylénique cité précédemment ne pouvant être isolé si nous voulons l'étudier, nous sommes obligés de nous contenter de solutions de concentrations diverses de ce peroxyde dans le carbure et c'est à partir de ces solutions que nous devons tirer des résultats utiles.

4) A propos de deux mesures concernant les moments polaires de la glycérine et du chlorure de propyle, nous montrons comment il est possible de calculer le moment résultant d'une molécule à partir de ses moments de liaison et d'en tirer des conclusions sur sa structure stéréochimique.

La valeur des moments ainsi calculés est comparée avec celle des moments mesurés.

CHAPITRE PREMIER

I. — Rappel théorique des propriétés des diélectriques, en particulier des diélectriques liquides. Rappel de la théorie de Debye

Sous l'action d'un champ électrique, les diélectriques peuvent subir trois formes de polarisation.

Dans le phénomène de polarisation électronique, les mouvements stationnaires des électrons sur leur orbite sont perturbés, les charges positives et négatives de la molécule sont déplacées.

Dans la polarisation ionique, il se produit un changement de position en sens inverse des ions de signes contraires, qui sont soumis à des forces opposées.

Ces modifications du milieu diélectrique sont des effets instantanés, créés par le champ, les moments induits qui en résultent apparaissent avec le champ électrique et disparaissent avec lui.

Au contraire, s'il existe des dipôles permanents, la seule contribution du champ extérieur est l'orientation de ces dipôles.

En l'absence de champ, ils préexistent dans le diélectrique, ils y évoluent d'une façon désordonnée, leur moment résultant est nul.

En présence du champ, ils tendent à s'orienter autour d'une direction privilégiée, celle du champ extérieur. C'est la polarisation d'orientation.

Le calcul de Debye permet de déduire le moment résultant dans la direction du champ.

La polarisation totale est la somme des moments par unité de volume, qu'ils soient dus à l'un ou à l'autre des effets précités.

L'effet d'orientation des dipôles ne peut se produire que dans le domaine des ondes hertziennes et de l'infrarouge extrême, au delà, les dipôles présentent trop d'inertie.

La polarisation atomique cesse à son tour quand on atteint l'ultraviolet proche.

Aux plus hautes fréquences, seuls les électrons obéissent encore au champ extérieur.

Les mesures de constante diélectriques qui font l'objet de ce travail ont été faites avec des ondes électromagnétiques de fréquence constante et égales à 575 170 périodes par seconde. Il faudra donc tenir compte des trois formes de polarisation.

Polarisation de déformation des liquides non polaires. — C'est la polarisation due à l'apparition d'un moment induit, par déplacement des charges à l'intérieur de la molécule, sous l'effet d'un champ

électrique extérieur E. L'agitation thermique et les molécules voisines n'ont aucun effet sur elle. Chaque élément de volume dV possède la polarisation : $I.dV$, où I est la polarisation, proportionnelle à la cause qui lui donne naissance ; E, selon l'égalité :

$$I = KE. \qquad (1)$$

La constante K, appelée susceptibilité diélectrique, peut s'exprimer en fonction de la constante diélectrique.

En effet, nous savons que dans un diélectrique isotrope, si nous considérons une petite cavité parallélépipédique et perpendiculaire aux lignes de forces, l'induction électrique en un point intérieur est :

$$D = E + 4\pi I.$$

L'électrostatique donne la relation $D = \varepsilon E$.

On en déduit une relation entre K et ε :

$$K = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}. \qquad (2)$$

En étudiant le phénomène au point de vue microscopique Lorentz-Lorenz (1) ont été amenés à définir un champ local agissant sur chaque molécule. Ce champ F résulte de la superposition du champ externe et de celui qui provient des molécules voisines polarisées. Ils calculent ce champ, en considérant une petite sphère creusée dans le diélectrique et la force agissant sur une molécule qui serait située au centre de la cavité.

L'action de la substance intérieure à la sphère est négligée dans la plupart des cas.

La valeur du champ interne ainsi calculée est :

$$F = E + \frac{4\pi I}{3}. \qquad (3)$$

Sous l'action de ce champ, chaque molécule acquiert le momen^t $m = \alpha F$, où α est la polarisabilité de déformation de la molécule. S'il y a p molécules par centimètre cube la polarisation par unité de volume est égale à :

$$I = p\alpha F = p\alpha\left(E + \frac{4\pi I}{3}\right). \qquad (4)$$

En égalant à (1) et tenant compte de (2) on arrive à l'expression de la polarisation de déformation :

$$P_e + P_a = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3}\alpha N$$

où P_e représente la polarisation électronique,

P_a représente la polarisation atomique,

N représente le nombre d'Avogadro,
M représente la masse molaire,
d représente la densité.

La polarisation de déformation reste constante quand la fréquence décroît depuis les valeurs correspondant au visible jusqu'à o ; on peut donc calculer cette polarisation en utilisant l'expression :

$$P_e + P_a = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}.$$

Polarisation d'orientation des liquides polaires. — La molécule peut, par suite de la distribution dissymétrique de ses éléments intérieurs, noyaux et électrons, posséder un moment résultant non nul, en l'absence de tout champ.

Elle est alors dite polaire, on l'assimile à un doublet électrique de moment $\mu = el$, où l représente la distance entre les centres de gravité des charges positives et négatives, et e la valeur de ces charges.

L'orientation des dipôles ainsi définis est contrariée par l'agitation thermique et l'action des molécules voisines.

Dans sa première théorie de 1912, Debye (4) a adopté comme champ local dirigeant pour les dipôles celui de Lorentz-Lorenz (1) :

$$F = E + \frac{4\pi I}{3}.$$

La formule de Boltzmann lui a permis le calcul de la valeur moyenne du cosinus de l'angle θ, qui existe entre l'axe d'un dipôle et la direction du champ :

$$\cos\theta = \frac{\mu}{3KT} F.$$

Le moment moyen dans la direction du champ est donc $\frac{\mu^2}{3KT} F$. Si nous considérons qu'il y a p dipôles par centimètre cube et si nous faisons une deuxième fois la suite de calculs effectuée plus haut pour les polarisations atomiques et électroniques, nous sommes conduits à l'expression de la polarisation totale :

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3KT} \right).$$

Calcul du moment polaire μ d'un liquide polaire en solution dans un solvant non polaire. — La polarisation P_1 du solvant non polaire est aisément calculable, puisque :

$$P_1 = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{M_1}{d_1}.$$

ε_1 constante diélectrique du solvant,
M_1 masse molaire du solvant,
d_1 densité du solvant.

Le liquide polaire à étudier est dissous dans ce solvant pour former plusieurs solutions de concentrations différentes, mais toujours très faibles, dont on recherche la polarisation P_{12} par la mesure des facteurs M_{12}, d_{12}, ε_{12}, relatifs à la solution. On peut en déduire la polarisation P_2 du corps polaire à partir de l'expression : $P_{12} = P_1 f_1 + P_2 f_2$ dans laquelle les polarisations P_1 du solvant et P_2 du corps polaire sont supposées apporter à la polarisation totale une contribution proportionnelle aux fractions moléculaires f_1 et f_2 des deux corps en présence.

Connaissant la variation de la polarisation P_2 en fonction de la concentration du corps dissous, on déduit par extrapolation la valeur de $P_{2\infty}$ pour une dilution infinie.

Ces opérations étant répétées à plusieurs températures, on peut tracer la courbe $P_{2\infty} = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

C'est une droite passant par le point $P_e + P_a$ pour $\frac{1}{T} = 0$ puisque :

$$P_{2\infty} = P_e + P_a + \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu^2}{3KT}.$$

De la connaissance de la pente de cette droite on déduit la valeur du moment polaire μ. En effet :

$$P_{2\infty} = P_e + P_a + \frac{m}{T} \qquad \text{avec} \qquad m = \frac{4\pi\mu^2 N}{9K}$$

$$\mu = 0{,}0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{m}.$$

II. — Insuffisance de la formule de Debye. Essais d'amélioration tentés par quelques théoriciens

L'insuffisance de la formule de Debye s'est fait sentir aussitôt qu'on a voulu l'appliquer aux liquides polaires.

Même en solution très étendue dans un solvant non polaire, on obtient une valeur de la polarisation généralement un peu inférieure à celle qui est obtenue avec la vapeur ; pourtant, l'approximation reste bonne. Mais aussitôt que la concentration croît, la formule ne s'applique plus du tout.

D'ailleurs, en solution très diluée, on a à déplorer un effet de solvant qui a été mis nettement en évidence, mais reste à expliquer et à déterminer en grandeur et en signe.

Une autre cause d'imprécision est le procédé d'extrapolation qui permet l'obtention de $P_{2\infty}$.

Enfin, le grand grief contre la formule de Debye est qu'elle conduit à un point de Curie analogue à celui du ferromagnétisme, avec une valeur infinie de la constante diélectrique. Au delà de ce point, la polarisation serait constante comme l'est l'aimantation du fer.

Un liquide, près de son point de Curie, devrait être très sensible à toute variation de température, de pression, et de champ électrique. Tout ceci est contraire à la réalité.

Debye (8) et Fowler (18) ont tenté d'expliquer les faits expérimentaux intraduisibles par l'ancienne formule, en adoptant la conception d'une structure cristalline pour les liquides.

Dans un liquide polaire, on pense que les molécules oscilleraient autour d'un axe dont la direction varie lentement, déterminée par l'environnement de la molécule ; la rotation ne serait plus libre, et l'orientation d'un dipôle situé dans le champ de tous les dipôles voisins demanderait une énergie bien supérieure à KT (17).

Debye omet de tenir compte du champ d'interaction provenant de la polarisation induite par chaque dipôle dans son voisinage, et il reprend pour champ dirigeant local celui de Lorentz-Lorenz sans fournir aucune preuve en faveur de sa validité.

Onsager (9) accorde au contraire le maximum d'importance aux forces électrostatiques négligées par Debye, délaissant l'action des forces restrictives de la rotation.

Lorsqu'un dipôle se trouve dans un diélectrique, les molécules voisines, situées dans le champ non homogène qu'il produit, sont polarisées et provoquent à leur tour un champ R à la place du dipôle primitif ; champ qui a la même direction par symétrie que l'axe du dipôle et qui doit être proportionnel à son moment : $R = f\mu$.

Onsager a calculé ce champ d'interaction dans un cas simple, en imposant des conventions idéales qui sont les suivantes :

Il rétrécit la cavité de Lorentz-Lorenz aux dimensions de la molécule polaire considérée comme sphérique et de rayon a.

Il l'entoure d'un milieu immédiat qu'il assimile à un continu sans structure, parfaitement isotrope, où la constante diélectrique serait égale à celle du liquide dans la masse, c'est-à-dire à la constante diélectrique macroscopique du liquide.

La constante diélectrique, dans la cavité, est uniforme et égale à n^2, le moment polaire du dipôle central est celui qui serait mesuré sur la vapeur.

Dans ces conditions particulières, Onsager trouve pour le champ local agissant sur le dipôle une expression qui met en évidence deux composantes caractéristiques.

L'une proportionnelle et parallèle au champ extérieur $\vec{E}$ est susceptible d'orienter le dipôle.

L'autre, indépendante de $\vec{E}$ et constamment dirigée suivant l'axe $\vec{U}$ du dipôle, ne peut avoir aucun pouvoir d'orientation sur lui, c'est le champ d'interaction R :

$$\vec{F} = \left(1 + \frac{n^2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + n^2}\right)\vec{E} + \frac{2(n^2+2)(\varepsilon-1)}{3(n^2+2\varepsilon)}\,\frac{\mu_0}{a^3}\,\vec{U}.$$

On remarque que le champ F devient égal à celui de Mosotti $\frac{\varepsilon+2}{3}$ pour les liquides non polaires quand $\varepsilon = n^2$.

Admettant de plus que le volume du liquide est la somme des volumes moléculaires $\frac{4\pi a^3}{3} = \frac{1}{p}$, Onsager propose une formule qui permet le calcul du moment polaire à partir des mesures de ε et n effectuées sur le liquide pur :

$$\mu_0^2 = \frac{9KT}{4\pi p} \frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon(n^2+2)^2}$$

p nombre de molécules vraies par unité de volume $= 6{,}06.10^{23} \frac{d}{M}$,

M masse de la molécule-gramme,

ε constante diélectrique du liquide pur,

n indice de réfraction pour $\lambda = \infty$ $\nu = 0$.

Les vérifications expérimentales montrent que les résultats obtenus par utilisation de cette méthode sont d'un bon ordre de grandeur, excepté dans le cas des liquides très associés.

Le champ dirigeant ne croît pas constamment avec ε comme celui de Mosotti ; la théorie ne conduit plus à un point de Curie.

Le champ d'interaction :

$$R = \frac{2(\varepsilon - 1)(n^2+2)}{3(2\varepsilon + n^2)} \frac{4\pi p}{3} \mu^2$$

atteint des valeurs élevées dans les liquides polaires ; Böttcher (7) qui adopte la manière de voir d'Onsager, nous en donne quelques valeurs :

Nitrobenzène	$R = 42.10^6$ volt/cm. à 20°
Chloroforme	$R = 10.10^6$ volt/cm. à 20°
Eau	$R = 93.10^6$ volt/cm. à 20°

On ne peut donc négliger l'interaction sans commettre une grosse faute. D'ailleurs Böttcher (7) indique qu'il en résulte pour la molécule polaire de polarisabilité α une augmentation de son moment de 20 à 50 o/o, celui-ci devenant $\alpha R + \mu$, valeur bien plus grande que celle mesurée sur la vapeur. Cette constatation lui permet d'ailleurs de retrouver la formule d'Onsager, pour un liquide pur, à partir de la formule empirique de Van Arkel.

Mais d'autre part, cette valeur élevée du champ d'interaction donne sujet à critique : Franck (10) montre que l'énergie d'un dipôle de 2 debyes dans le champ 10^7 volts/cm. d'un autre dipôle situé à 2 angströms est 3/2 KT aux températures ordinaires ; on ne pourrait donc plus parler de constante diélectrique macroscopique dans

l'entourage immédiat des dipôles comme le fait Onsager; il néglige l'état de saturation.

S'il en tenait compte, ainsi que de la gêne qui en résulte pour l'orientation des dipôles, ses résultats expérimentaux devraient devenir trop bas.

On lui reproche aussi beaucoup son modèle particulier de molécule sphérique; lui-même, dans l'auto-critique de sa théorie, croit que les défaillances qu'elle présente, dans certains cas, sont surtout dues à cette simplification et au fait de considérer le volume liquide comme somme des volumes moléculaires.

Frölich (11) remarque que la théorie d'Onsager requiert pour le champ d'interaction l'obligation d'être dirigé suivant l'axe du dipôle et, par conséquent, de le suivre instantanément dans son mouvement.

Devant toutes ces indéterminations, Kirkwood (12) a essayé d'apporter sa contribution à l'éclaircissement du problème. Il pense comme Debye et Fowler que la principale cause d'échec de la formule de Lorentz-Lorenz pour les liquides polaires est l'effet d'empêchement à la rotation que chaque molécule exerce sur les molécules voisines. Cet effet est dû, non seulement aux forces électrostatiques, mais aussi aux forces intermoléculaires à court domaine d'action, comme les forces de Van der Waals et les forces répulsives.

En se basant sur la mécanique statistique, il établit une théorie qui permet une étude quantitative exacte des diélectriques, pourvu que leur structure moléculaire soit connue.

La constante diélectrique des liquides polaires est reliée au moment polaire μ du dipôle et au facteur $\overline{\mu}$, $\overline{\mu}$ étant la somme de μ et du moment induit par une molécule fixe dans la région qui l'entoure, comme résultat de la rotation gênée; le champ d'action de la molécule étant sphérique et de grand rayon auprès du rayon d'action des forces intermoléculaires à court domaine. μ et $\overline{\mu}$ dépendent de la densité moléculaire moyenne des molécules qui se trouvent, à une distance donnée et dans une orientation donnée, par rapport à une molécule arbitraire du fluide.

Ceci nécessite une théorie détaillée de l'état liquide, théorie pas encore faite pour les liquides polaires. On doit donc se baser sur des modes de structure liquide approximatifs. Et les résultats obtenus sont précis dans les proportions où le modèle de structure liquide adopté est correct.

Des expériences faites (16), il ressort que les écarts avec la réalité sont beaucoup plus élevés que ceux déplorés avec les formules de Debye et d'Onsager.

Malgré son grand intérêt, cette théorie ne peut pas encore être utilisée ici pour une étude expérimentale simple.

La formule proposée est :

$$\frac{(2\varepsilon + 1)(\varepsilon - 1)}{9\varepsilon} = \frac{P_0}{v}$$

$$P_0 = \frac{4\pi N}{3}\left(\alpha + \frac{\overline{\mu}}{3KT}\mu\right)$$

où v est le volume moléculaire et α la polarisabilité.

Bauer et Massignon ont fait, eux aussi, une étude qui intéresse les liquides polaires. C'est une généralisation des théories de Debye et Fowler de 1935, ils considèrent comme leurs deux prédécesseurs, que les liquides ont une structure cristalline dépendant des forces intermoléculaires dues à la nature des molécules, et non à leur état solide ou liquide.

Dans les liquides, autour de chaque molécule, il y a une structure cristalline locale, mais l'influence régulatrice de la molécule centrale ne se fait plus sentir après quelques couches, chacun de ces édifices s'effondre, se reforme, est pratiquement indépendant du voisin.

L'action sur un dipôle des molécules voisines peut être représentée par un champ cristallin qui a tendance à donner à la molécule une ou plusieurs orientations ; mais, à la différence de Debye et Fowler, Bauer et Massignon considèrent ce champ comme non constant ; parce que les interactions entre molécules ne sont pas uniquement d'origine électrostatique ; parce que dans le calcul de ces forces électrostatiques elles-mêmes, on doit tenir compte de la distribution des charges dans la molécule, la distance entre molécules étant de même ordre de grandeur que la distance entre les pôles d'un dipôle.

Bauer et Massignon proposent une formule générale reliant la polarisation en phase condensée à la polarisation dans les gaz, elle serait rigoureusement exacte et pourrait se simplifier en accord avec la simplicité de la structure considérée.

Nous ne l'utiliserons pas ici parce qu'elle nécessite une étude cristalline préalable approfondie du corps étudié ; ce n'est pas le but des mesures entreprises. Pour l'étude comparative de corps chimiques que nous faisons ici, nous pouvons nous contenter de la bonne approximation donnée par les deux formules de Debye et d'Onsager.

CHAPITRE II

I. — Principe des mesures (31). Présentation du montage utilisé

Dans un schéma général, la figure 1 montre la disposition des appareils, elle permet de comprendre leurs relations et le rôle qu'ils jouent dans l'ensemble.

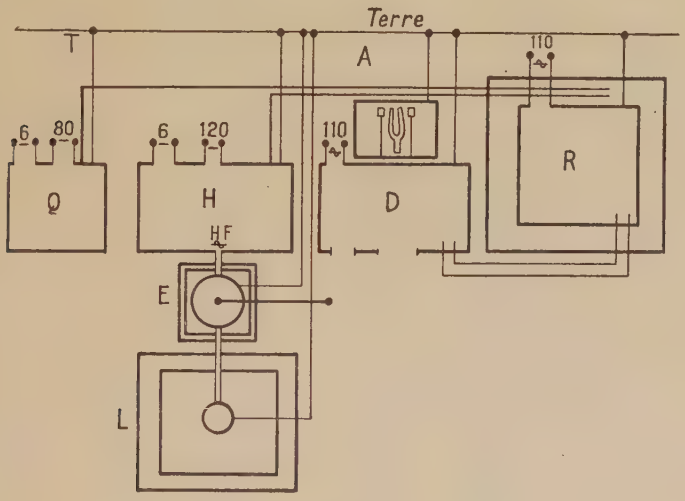


Fig. 1.

On peut y voir un oscillateur à quartz piézo-électrique Q, de fréquence absolument fixe $N_q = 575\,170$ périodes par seconde. Un oscillateur hétérodyne H, dont on peut changer la fréquence N_h grâce aux capacités variables de son circuit oscillant ; capacités d'importance fondamentale, puisque ce sont : le condensateur étalon E, avec son enceinte protectrice et le condensateur à liquide L, entouré de son thermostat.

Il y a encore un diapason étalon entretenu D, de fréquence $N = 1\,024$ et un récepteur de T. S. F. ordinaire R.

Tous ces appareils sont soustraits aux actions électromagnétiques par des blindages métalliques réunis au fil de terre T.

Ils communiquent entre eux par des lignes coaxiales absolument rigides. Des enveloppes isolantes les préservent contre les changements brusques de température.

Ils occupent des positions tout à fait fixes et stables les uns par rapport aux autres et sont protégés contre les moindres vibrations mécaniques qui perturberaient aussitôt leur fonctionnement.

Le récepteur R reçoit à la fois les oscillations fixes N_q du quartz et les oscillations susceptibles de variations N_h de l'hétérodyne.

Il y a interférence entre ces deux hautes fréquences et on perçoit le son :

$$\pm n = N_q - N_h.$$

La tension musicale ainsi obtenue et celle n_d produite par le diapason sont alors transmises par l'intermédiaire de deux potentiomètres ; à la grille d'une lampe 6E5 du type commercialement appelé « œil magique », ou bien à la bobine d'un haut-parleur électrodynamique ; il y a, de nouveau, battement entre les fréquences des tensions précitées.

Le phénomène se traduit cette fois, par l'ouverture et la fermeture périodique de l'ombre sur l'écran fluorescent, ou par les renforcements et affaiblissements du son du haut-parleur.

La fréquence de ces battements est : $n - n_d = \pm \delta$.

Chaque fois qu'ils sont annulés $\delta = 0$, $n = n_d$.

N_h reprend alors la même valeur $N_h = N_q \pm n_d$ et il en est de même pour la capacité totale du circuit oscillant de l'hétérodyne.

C'est cette dernière conséquence qui est utilisée dans la mesure de la constante diélectrique des liquides.

En effet, on sait d'après ce qui précède que les variations de capacité Δc, produites dans la cellule à liquide par le déplacement d'une de ses électrodes, sont compensées exactement par les variations repérables du condensateur étalon E, si dans les deux positions les battements sont annulés.

On fait une première compensation quand la cellule est remplie d'un liquide de constante diélectrique connue e.

Le condensateur étalon varie alors de ΔC, pour que :

$$e . \Delta c = \Delta C.$$

On recommence quand la cellule est remplie du liquide inconnu ε.

Le condensateur étalon varie de $\Delta C'$, de sorte que :

$$\varepsilon . \Delta c = \Delta C'.$$

On en déduit :

$$\varepsilon = \frac{\Delta C'}{\Delta C} e.$$

D'ailleurs, la cellule utilisée, de construction mécanique très soignée, permet aussi des mesures absolues, soit que l'air sec remplace le liquide étalon, soit que nous calculions les capacités après mesure rigoureuse des éléments du condensateur.

II. — Etude détaillée des appareils du montage

Connaissant le rôle des appareils, il est intéressant de les étudier dans leurs détails de construction, de connaître les précautions prises pour respecter le mieux possible les conditions qui leur sont imposées par la théorie ; de savoir dans quelle mesure ils répondent à ce qu'on attend d'eux et avec quelle précision.

Ils seront présentés successivement dans l'ordre qui suit :

D'abord, la cellule à liquide avec l'appareillage accessoire permettant son maintien à une température fixe.

Ensuite, le condensateur étalon.

Puis, les montages électriques : oscillateur à quartz, oscillateur hétérodyne, diapason entretenu.

Enfin, une indication sur la construction des lignes coaxiales et la protection électrostatique des appareils.

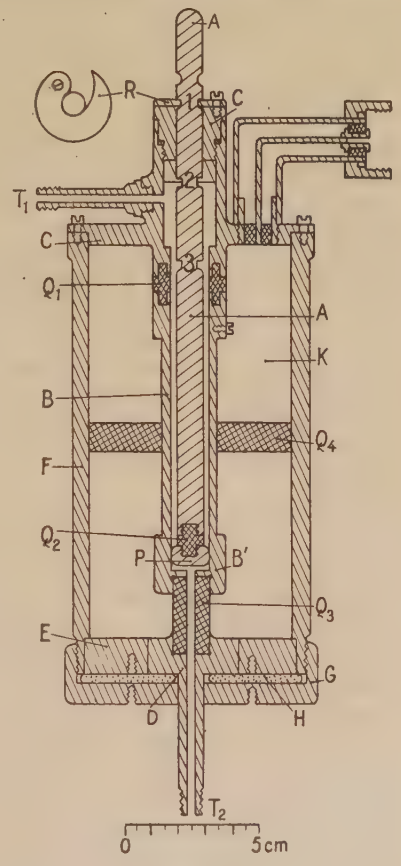


Fig. 2.

Le condensateur à liquide. — La cellule figure 2 est construite en métal invar, ainsi, sont éliminées les causes d'erreur dues à un changement possible de capacité à vide, quand on lui fait supporter la faible variation de température de 0° à 60° nécessaire à la marche des expériences.

Les isolants sont en quartz, emmanchés à force en présence de ciment, il n'y a aucune soudure ni brasure.

C'est un condensateur de type cylindrique, il comporte une électrode interne pleine A, réunie à la masse, qui coulisse dans l'électrode externe tubulaire B, guidée par un piston P, et un couvercle C.

Les deux armatures sont isolées l'une de l'autre par des pièces de quartz Q_1 et Q_2.

L'électrode B est portée à un potentiel alternatif de haute fréquence V, elle est complètement protégée par l'ensemble du couvercle C, du tube F, et des pièces E et D toutes à la masse.

Des crans 1, 2, 3, ménagés dans l'électrode A, et dans lesquels s'emboîte la rondelle mobile R, permettent un déplacement absolument déterminé de cette électrode.

On peut réduire ce déplacement autant qu'on le veut, par utilisation de rondelles d'invar, d'épaisseur rigoureusement étudiée du point de vue mécanique et qu'on intercale au-dessous de R ; l'électrode est alors déplacée de la hauteur de la rondelle.

Pendant toutes les mesures, une masse de plomb coiffe l'électrode A pour supprimer les possibilités de jeu.

La capacité utile est celle qui existe entre les armatures A et B, on voit que toutes les capacités parasites, et celles où les lignes de force ne sont pas radiales, restent les mêmes lorsque l'armature A se déplace à l'intérieur de B ; elles s'éliminent par différence.

Les rondelles de quartz Q_1 et Q_3 centrent l'électrode B par rapport au tube F, tandis que les pièces C et P assurent la concentricité des électrodes A et B, l'une par rapport à l'autre.

Un travail mécanique particulièrement soigné a permis d'obtenir cette concentricité avec la précision du 1/100 de millimètre. L'usinage du piston P a été terminé, après mise en place du quartz Q_2, afin qu'il soit parfaitement coaxiale avec l'électrode coulissante.

Au contraire, la rondelle de quartz Q_4, guide grossièrement l'électrode B dans l'anneau de garde, assurant simplement le passage du tube D à travers le bouchon G, avec le minimum de danger pour le quartz Q_3.

Le nettoyage du condensateur est rendu possible par dévissage du bouchon fermant le haut de la tourelle, toute l'électrode coulissante peut alors être retirée hors de l'appareil.

Pour pouvoir faire la connexion électrique sur l'électrode B, après mise en place de tous les isolants, le fond du tube F est construit en deux pièces séparables, la rondelle E, et une pièce D solidaire du tube de quartz ; quand on enlève le couvercle, tout l'appareil se détache du tube F, et de la rondelle E.

Un joint de caoutchouc H, comprimé par le bouchon vissé G, protège l'appareil, constamment plongé dans l'eau, contre toute entrée de liquide.

Le condensateur peut être utilisé sans circulation de liquide, dans ce cas, le bouchon B' est plein, le tube T_1 est supprimé. Le volume de liquide nécessaire pour pouvoir utiliser l'électrode centrale entre les crans extrêmes est 12,3 cm^3 et la capacité de l'ordre de 8,82 U. E S., dans le cas de l'air.

On peut réduire le volume nécessaire à 5 cm^3 par utilisation des rondelles d'épaisseur constante dont nous avons parlé précédemment.

Pour faire une circulation de liquide, on relie les tubes T_1 et T_2 à une pompe dont le piston est entraîné électriquement par l'intermédiaire d'un dispositif mécanique simple (fig. 3).

Le volume de liquide nécessaire devient alors 36 cm^3, mais on a une sécurité supplémentaire relativement à l'homogénéité de la température au sein du liquide et l'élimination des bulles d'air, un voyant ménagé à l'embouchure T_1 de la pompe permet d'ailleurs la surveillance du liquide à son passage.

La pompe est classique, réalisée en laiton, la figure 4 montre la coupe du piston mobile ; une bille y fait office de soupape ; en coordination avec le mouvement du clapet I, elle commande le déplacement du liquide. Celui-ci est empêché de monter dans le corps de pompe par un bouchon hermétique L, et doit passer par le conduit qui le dirige dans le condensateur. On peut régler la position de L aussi près qu'on le veut de ce conduit, ce qui réduit d'autant la quantité de liquide nécessaire.

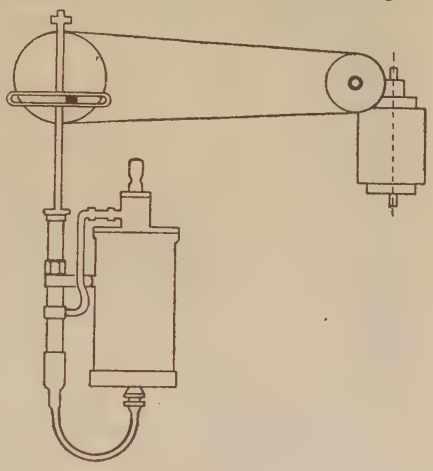


Fig. 3.

La pompe s'adapte au condensateur du côté supérieur, par pression des pièces métalliques sur le voyant, au moyen des trois vis A, avec interposition de joints appropriés ; du côté inférieur, une olive de plomb K, comprimée au maximum, assure l'étanchéité complète.

Le moteur M, qui actionne cette pompe (fig. 3 et 5), est muni d'un démultiplicateur de vitesse, et un rhéostat intercalé dans le circuit électrique permet toutes les modifications qu'on veut de cette vitesse. C'est un panneau séparé qui supporte le moteur ; de nombreux amortisseurs de caoutchouc sont intercalés pour éviter la transmission des vibrations mécaniques aux autres appareils.

Le liquide étudié doit pouvoir être porté à une température réglable à volonté et susceptible de rester absolument constante pendant la durée d'une expérience ; il faut donc que la cellule soit plongée dans un milieu à température rigoureusement constante ; ce milieu est un bain d'eau (fig. 5), protégé du refroidissement par une enceinte épaisse de 5 cm. et remplie de poudre de liège. Des résistances chauffantes électriques R, commandées par un régulateur à

toluène mercure, le portent et le maintiennent à la température voulue.

L'homogénéité de température du bain est assurée par la faible agitation provenant d'un léger courant d'air comprimé qu'on fait déboucher du serpentin à trous A, après vérification de sa constance de débit.

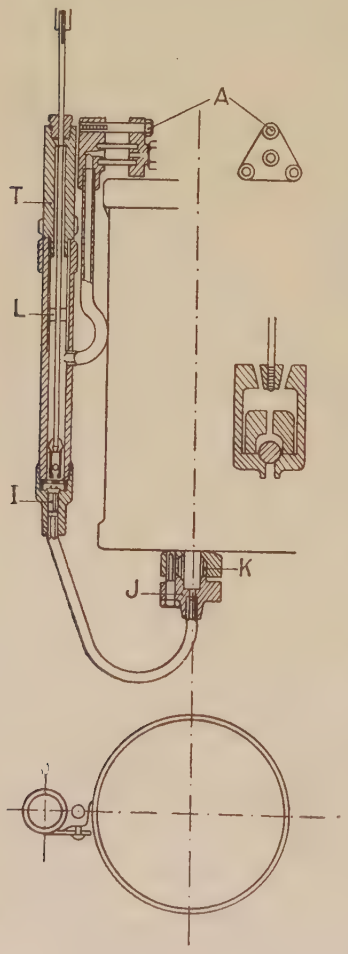


Fig. 4.

Il est bon de faire circuler dans l'enceinte du condensateur lui-même un courant d'air à la température exacte du bain. On le fait passer, au préalable, dans un long serpentin qui parcourt le thermostat avant d'aboutir à l'un des deux orifices ménagés à cet effet dans le couvercle du condensateur. La rondelle de quartz intérieure Q_4 est percée de plusieurs orifices disposés circulairement et destinés à faciliter la circulation intérieure de cet air chaud.

Dans les expériences où la pompe P est utilisée, fig. 5, elle est soumise aux mêmes conditions thermiques que la cellule et entièrement enfermée dans le thermostat.

La température de la cellule est suivie grossièrement grâce à un thermomètre au 1/20 qui peut s'introduire par le trou de sortie de l'air comprimé, ménagé dans le couvercle C du condensateur. On la surveille plus minutieusement avec un couple thermoélectrique sensible au 1/100, dont une des soudures reste en permanence dans le bain, tandis que l'autre est promenée en différents points de l'électrode externe B, et permet de déceler le moindre écart qui pourrait se produire entre les températures des deux points intéressés.

Un orifice fileté a été ménagé dans le couvercle C de l'anneau de garde ; il s'y visse un départ de ligne coaxiale ; c'est un tube de laiton relié à la masse et isolé du fil intérieur par des rondelles de stabo-

nite. Ce fil amène la haute fréquence alternative à l'électrode B ; il aboutit à une embouchure de fiche banane qui permet le contact avec la suite de la ligne.

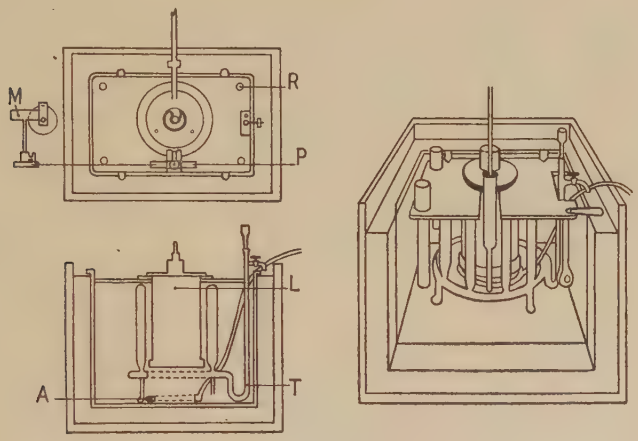


Fig. 5.

Amélioration du régulateur de température.

Nous avons remarqué que l'ancienne régulation était très insuffisante. Par suite de l'inertie des résistances électriques, le chauffage n'est pas supprimé ou rétabli à l'instant exact des coupures et rétablissements du courant, mais avec un retard sur celui-ci, il s'ensuit une oscillation plus ou moins grande de la colonne de mercure (fig. 6), qui, au lieu de s'arrêter net, en A, niveau du contact électrique, continue à se dilater jusqu'en H pendant que la résistance cesse de chauffer, de même qu'à la descente elle continue à se contracter jusqu'en H′, pendant que la résistance commence à chauffer.

Dans ces conditions, il est très difficile d'obtenir une constance supérieure au 1/10 de degré.

Nous avons amélioré le système en procédant comme suit : nous commençons par élever à une température voisine de la température désirée, avec une résistance constamment en circuit et qui prend rapidement son régime d'équilibre, puis, nous faisons l'appoint avec une autre résistance de faible puissance et d'inertie minimum commandée par le régulateur.

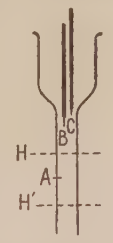


Fig. 6.

Dans la marche du régulateur, nous avons imaginé de supprimer une des deux oscillations du mercure autour du point A.

Remarquant que le mercure montait très rapidement jusqu'en H, y restait un long moment et redescendait jusqu'en H′, dans un mouvement bien plus lent que celui de la montée, nous avons pensé qu'en rétablissant le courant dans la résistance aussitôt qu'il prend son mouvement de descente, la résistance chaufferait quand il arrive en A et que le trajet AH′ serait supprimé.

Notre dispositif est le suivant : en A, fixe, un contact coupe le courant dans la résistance ; en H, deux pointes aussi rapprochées qu'on le veut l'une de l'autre sont à distance réglable de A. La première B rétablit le courant, la deuxième C le coupe. Le montage électrique qui est commandé par le régulateur est figuré ici (fig. 7).

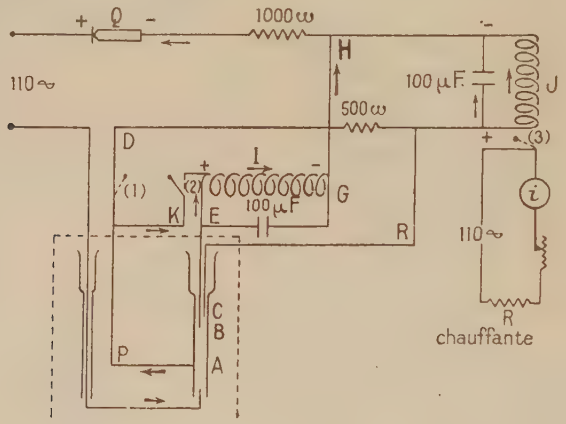


Fig. 7.

I et J sont deux bobines d'induction ouvrant ou fermant les contacts (1), (2), (3).

Q est un redresseur de courant.

Deux condensateurs de 100 μf sont destinés à détourner les traces de courant alternatif qui pourraient passer dans le circuit et traverser les bobines.

Suivons la marche du mercure depuis H′ :

La résistance chauffe alors au maximum, il monte rapidement, il arrive d'abord à la première pointe A comme le contact (1) est fermé, le courant passe dans le circuit APD et la bobine J, le contact (3) s'ouvre, coupant la résistance chauffante qui s'arrête, mais pas instantanément, le mercure continue son ascension rapide ; au niveau H — ε il rencontre la pointe B et la dépasse avant qu'elle ait eu le temps de rétablir le courant (un ampèremètre en circuit reste au 0) ; si même elle le rétablissait, la seconde pointe C interviendrait immédiatement pour le couper.

Quand la pointe C est dépassée, le courant passe dans le circuit CRJ et la bobine J, le contact (3) reste ouvert, la résistance reste coupée.

A la descente, au contraire, dès que le mercure quitte C la pointe B rétablit le courant dans la résistance, le courant passe dans le circuit BEIG et la bobine I, la manette (1) interdit le courant dans le premier circuit APDJ que nous avons considéré et notamment dans la bobine J (3) se ferme, la résistance rechauffe.

La fermeture de (2) permet au courant de passer dans le circuit APKIG quand le mercure descend au-dessous de B laissant J et le contact (3) au repos, c'est-à-dire la résistance chauffant toujours.

Au-dessous de A tous les contacts sont revenus au repos et sous l'action de la résistance chauffante, le mercure remonte bientôt et le cycle recommence.

On s'arrange par un réglage judicieux de la distance entre A et BC pour que la résistance fasse sentir son action quand le mercure a à peine dépassé A en A — ε.

Comme la distance A — ε, A est plus courte que l'ancienne distance H'A l'élan de la colonne de mercure est moins grand et l'oscillation au-dessus de A est elle-même de bien plus faible amplitude.

On obtient très facilement le 1/50 de degré en se donnant la peine de régler la distance entre les pointes.

Le condensateur étalon. — Le condensateur étalon est destiné à compenser exactement les variations de capacité imposées à la cellule à liquide pendant le cours des mesures ; il doit donc être extrêmement sensible. D'autre part, ses indications doivent rester constantes dans le temps ; on exige de lui des qualités de fidélité et aussi un réglage facile, pour que son maniement n'altère pas la bonne marche des appareils, au moment crucial du ralentissement des battements où la moindre perturbation se fait sentir. La matière de construction adoptée ici est le laiton, puisque ce condensateur n'est pas comme la cellule à liquide soumis à des variations systématiques de température, susceptibles d'entraîner une dilatation fâcheuse du métal.

Il est, au contraire, maintenu à température ambiante pendant toute la durée des expériences et protégé contre les variations brusques de celle-ci, par une enceinte de bois, formée de deux parois séparées entre elles par une couche d'air.

D'ailleurs, le calcul montre qu'une variation de 1° peut être tolérée, le calorifugeage adopté suffit donc.

Les isolants, trop volumineux pour être réalisés en quartz, ont été faits en stabonite, matière plastique dont le coefficient de perte est négligeable à la fréquence utilisée (20.10^{-15} à 3 000 Kc). Tous les éléments sont cylindriques pour la raison indiquée précédemment pour la cellule à liquide, c'est-à-dire pour l'élimination certaine des

capacités parasites et de toutes les causes d'erreur qui en résultent, quand on opère par différence (31). Le condensateur est à air.

Il comporte une électrode pleine, réunie à la masse A (fig. 8) puis, entourant celle-ci et isolée d'elle par les pièces de stabonite G et L, une électrode tubulaire B portée au potentiel haute fréquence V.

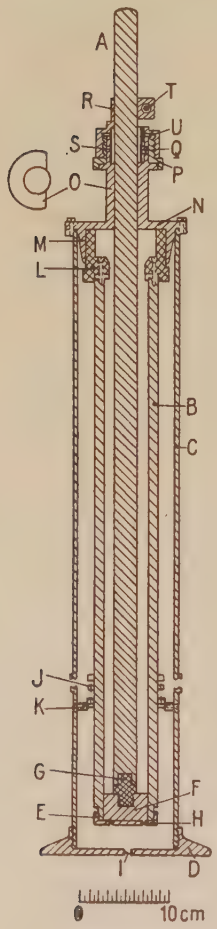


Fig. 8.

Le tout est protégé par l'anneau de garde comprenant : le cylindre C, son couvercle N et le bouchon vissé D muni de la prise de terre I.

Les trous E ménagés dans le fond H sont destinés au passage de l'air mis en circulation par les déplacements du piston F.

La capacité utile est celle qui existe entre les deux armatures A et B : elle varie régulièrement quand l'électrode A coulisse le long de B.

Le centrage de l'armature B et sa concentricité rigoureuse avec l'électrode A sont assurés par le couvercle N ; en effet, c'est le prolongement métallique M de ce couvercle qui maintient la pièce de stabonite L dans laquelle est encastrée et vissée B tandis que le cylindre O dans lequel coulisse l'électrode A lui impose la même direction.

Les pièces M, N, O faisant partie d'un même bloc sont centrées sur le même axe, d'autre part, le maintien de la coaxialité des deux éléments A et B sur toute la longueur est assuré par le piston F qui glisse à frottement doux sur l'armature B.

La rondelle K guide simplement l'électrode B la protégeant contre toute possibilité de choc qui pourrait fausser les pièces de centrage.

Les qualités précédemment énoncées exigent des pièces parfaitement usinées et sont le résultat d'un travail mécanique excessivement soigné, effectué au 1/100 mm.

Pour obtenir une pareille précision sur la longueur de 70 cm. de l'électrode B il a fallu prendre pour cette électrode un cylindre de laiton d'une épaisseur de 10 mm., afin de permettre une prise mécanique solide et d'être prémuni contre les menaces de déformation pendant l'usinage.

Pour les mêmes raisons, l'électrode A est une barre pleine de 30 mm. de diamètre.

L'appareil est utilisé verticalement, il repose sur la face plane du bouchon D de l'anneau de garde; un filin métallique est accroché à l'extrémité supérieure de l'électrode A puis, après passage sur une poulie, à un contre-poids de même masse que celle-ci et qui lui fait équilibre.

Ainsi, on peut déplacer l'électrode sans effort par une simple impulsion donnée au filin dans un sens ou dans l'autre.

Dans ces conditions de fonctionnement, on diminue dans de grandes proportions l'usure due aux frottements, on évite toute possibilité de flexion des longues pièces métalliques, on élimine la menace d'un décentrage des pièces de stabonite moins résistantes, du côté où elles auraient à supporter le poids de l'électrode B, reposant horizontalement sur elles.

La tension exercée constamment par le poids supprime le jeu.

On dispose d'un mouvement rapide qui permet d'amener la capacité du condensateur à une valeur voisine de celle exigée par le réglage, c'est-à-dire à des battements rapides (fig. 9); la clef T est alors desserrée, l'électrode A coulisse librement dans le couvercle M et l'ensemble qui le surmonte, manœuvrée à la main par l'intermédiaire du filin comme il a été expliqué précédemment. Le parachèvement du réglage, c'est-à-dire le ralentissement extrême des battements, exige des variations de capacité très petites et un mouvement très lent de l'électrode A qu'il devient nécessaire de commander par le dispositif micrométrique prévu à cet effet. On fait intervenir ce dernier par le blocage de la clef T, celle-ci resserrant le collier R applique la fourrure S contre l'électrode, lui interdisant désormais tout mouvement de rotation et donnant la faculté de la placer toujours dans le même azimut. Ainsi, sont éliminées les erreurs dues

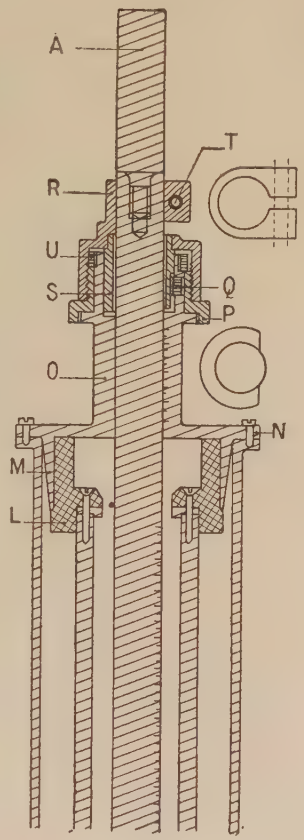


Fig. 9.

aux défauts de concentricité et on peut donner à la graduation la position la plus facile pour effectuer commodément les lectures. La fourrure S, le collier R et l'électrode A sont solidaires entre eux, tandis que la pièce P à base molletée, fixée à la masse immobile du

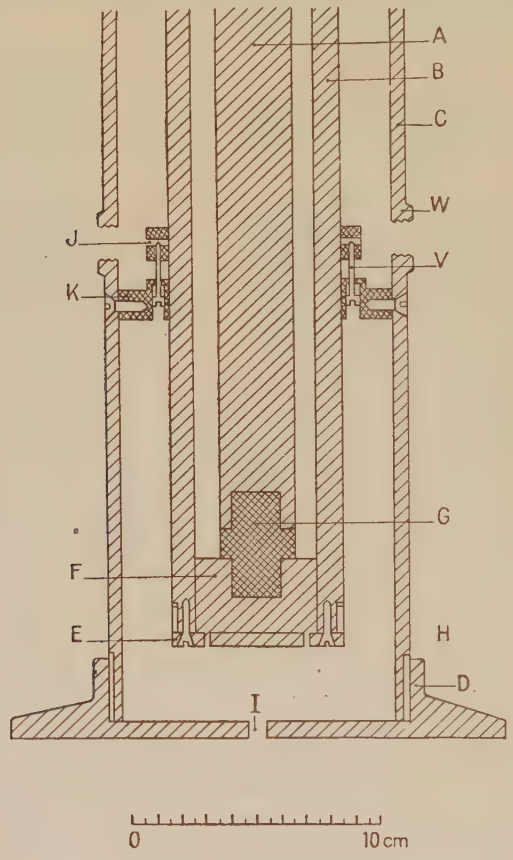


Fig. 10.

condensateur, est susceptible d'un mouvement de libre rotation par rapport à celui-ci.

Ainsi, par la manœuvre de la rondelle P la pièce R se visse ou se dévisse à volonté, entraînant l'électrode A dans un mouvement de translation descendant ou ascendant extrêmement lent et facile à conduire.

Les tubes protecteurs des deux lignes coaxiales reliant le conden-

sateur étalon d'un côté à l'oscillateur hétérodyne et de l'autre à la cellule à liquide se vissent aux embouchures filetées W (fig. 10), tandis que le fil transportant la tension haute fréquence vient s'emboucher en J où il est coincé par les vis V qu'on peut manœuvrer depuis l'extérieur une fois le bouchon D retiré.

Les dimensions du condensateur ont été calculées pour que le déplacement de 1 cm. de l'électrode centrale corresponde à une variation de capacité de 1 $\mu\mu$F.

La graduation, en millimètres, s'étend sur 60 cm., marquée le moins profondément possible, pour éviter une dissymétrie de l'électrode.

Pour la même raison, les chiffres ne sont indiqués que de 5 cm. en 5 cm.

L'électrode défile devant un vernier gravé sur la section longitudinale du cylindre O (fig. 9) donnant le 1/100 de millimètre.

Une lampe de faible puissance l'éclaire, permettant la lecture à travers une petite fenêtre ménagée dans la boîte calorifugeante.

L'oscillateur à quartz. — L'oscillation de fréquence constante N = 575 170 périodes par seconde est fournie par un oscillateur à quartz piézo-électrique.

Le quartz, travaillé avec une minutie particulière pour cet usage, est enfermé dans un vase Dewar, afin d'être soustrait aux variations

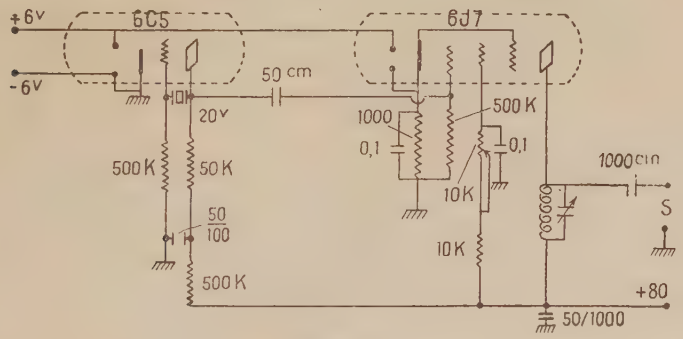


Fig. 11.

de température, tandis que la fixation de l'oscillateur sur un support scellé au mur lui évite les ébranlements. La figure 11 montre le schéma électrique adopté pour l'oscillateur. La lampe oscillatrice est une 6C5 dont la plaque est alimentée sous 20 à 30 volts, une cellule séparatrice, constituée par une résistance et un condensateur, détourne l'alternatif de la batterie. La liaison de retour entre la plaque et la cathode, pour la haute fréquence, est assurée par un condensateur.

La liaison avec la lampe amplificatrice 6J7 se fait par petite capacité, pour éviter les réactions de la deuxième lampe sur la première, qui dérangeraient la constance des oscillations. Dans le circuit de plaque de la lampe amplificatrice, un circuit oscillant accordé sur la fréquence du quartz, ou sur un harmonique, bloque l'émission et permet une tension plus élevée à la sortie.

La forte capacité de sortie C = 1 000 cm. arrête la haute tension continue de la plaque et permet le branchement d'une grande capacité, en parallèle entre les bornes d'utilisation, sans déréglage appréciable de l'accord. De toute façon, si une forte capacité était branchée, on pourrait compenser par une variation du condensateur ajustable du circuit oscillant.

Le diapason et son entretien électrique. — Le diapason donne le son de fréquence N = 1 024. Il est à l'intérieur d'une enceinte comprenant deux parois feutrées et séparées entre elles par une

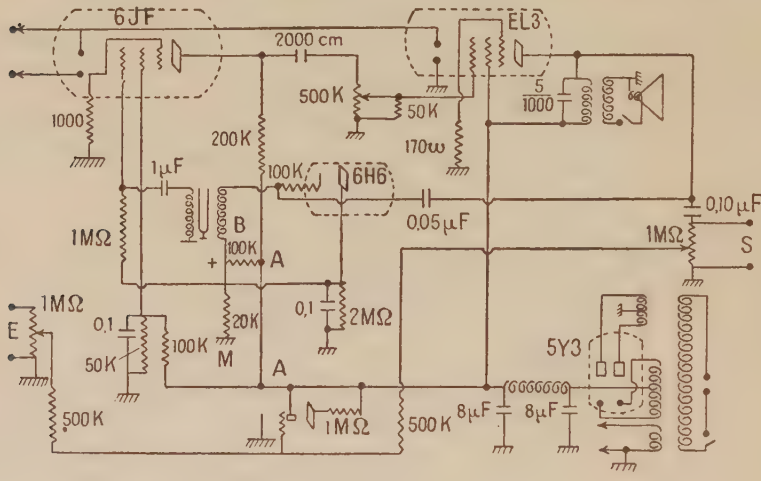


Fig. 12.

couche d'air ; une caisse de résonance lui est adaptée pour que le son soit entendu extérieurement à cette boîte calorifugeante, indispensable pour le soustraire aux variations possibles de température, susceptibles d'entraîner un changement de fréquence et une instabilité dans les battements.

L'ensemble diapason-caisse de résonance est fixé par des supports non rigides, avec de nombreux amortisseurs de caoutchouc. Le diapason est entretenu électriquement, grâce à deux bobines placées près des extrémités des branches et parcourues par le cou-

rant minimum nécessaire à l'entretien, pour ne pas courir le risque de provoquer des vibrations forcées.

On peut voir sur la figure 12 comment est assurée l'amplification.

Une première lampe 6J7 est montée en amplificatrice de tension ; sa grille est reliée par la capacité C = 1 μF à une des bobines du diapason.

La plaque, à travers la capacité C = 2 000 cm., communique avec le circuit-grille de la lampe EL3 fonctionnant comme amplificatrice en intensité. Un potentiomètre permet de prendre la tension nécessaire au démarrage.

La plaque de EL3 est reliée au primaire du haut-parleur et à la deuxième bobine du diapason dont le potentiel est toujours en opposition de phase avec celui de la première bobine.

La lampe 6H6 est une lampe régulatrice. En effet, le diapason à cause de l'induction qu'il produit verrait l'amplitude de ses oscillations augmenter de plus en plus et la fréquence perdrait de sa pureté. Il peut y avoir jusqu'à 40 o/o d'harmoniques. Il faut donc limiter l'oscillation au minimum d'entretien, c'est le rôle de la lampe 6H6.

On voit que si le diapason vibre plus fort, le potentiel alternatif de grille de la lampe 6J7 augmente, et est retransmis à la plaque de la lampe 6H6 ; quand celle-ci atteint la tension de la cathode et au delà, un courant s'établit, l'amplification diminue.

Au point B on a à peu près 1/6 de la haute tension qui existe en A, elle passe dans la deuxième bobine du diapason et arrive à la cathode de la lampe 6H6 à travers une résistance de 100 K qui évite à la cathode de toucher la bobine et d'amortir le circuit.

. Le signal vient après amplification de la plaque de la lampe EL3 à travers la capacité C = 0,05.

La tension sortant du récepteur, et celle qui vient de la plaque de la lampe amplificatrice EL3 sont conduites, par l'intermédiaire de deux potentiomètres, à la grille de l'œil magique.

On peut observer visuellement les battements.

Ordinairement, on se guide au son pour trouver la position des battements et on cherche leur ralentissement maximum en observant l'œil cathodique.

Oscillateur hétérodyne. — Il utilise une lampe oscillatrice 6U7G (fig. 13). Son circuit oscillant est soustrait : aux actions électromagnétiques par une boîte de laiton hermétiquement close ; aux actions calorifiques, par une boîte de bois distante de 2 cm. de la première sur toutes ses dimensions, afin de ménager un espace pour une couche d'air protectrice.

Ce circuit et les autres organes de l'oscillateur sont enfermés dans une troisième boîte qui sert d'écran général. C'est à la boîte de laiton

intérieure qu'est vissée la ligne coaxiale reliant l'oscillateur au condensateur étalon.

L'oscillateur donne une oscillation dont la fréquence est toujours proche de celle du quartz piézo-électrique.

On peut la régler à la valeur qu'on veut par le condensateur variable à cadran C_2, qui garde une valeur constante pendant les mesures ; seules interviennent alors les variations de la cellule et celles compensatrices de l'étalon.

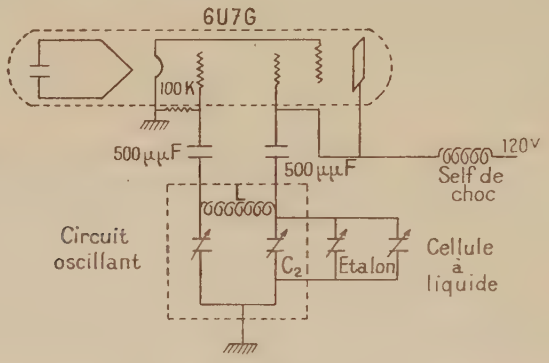


Fig. 13.

Lignes coaxiales et écrans électrostatiques. — Les lignes coaxiales assurant les connexions entre les capacités qui font partie du circuit oscillant de l'hétérodyne ont été particulièrement étudiées, elles doivent être absolument rigides ; elles sont constituées par de gros

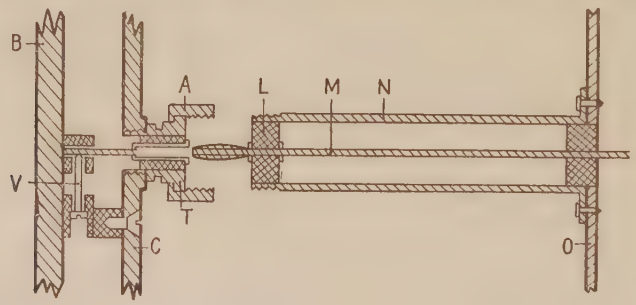


Fig. 14.

tubes de laiton N dans lesquels des rondelles de stabonite L, entrées à force, maintiennent centré un fil de cuivre M lui-même rigide. La ligne qui relie l'oscillateur O au condensateur étalon C (fig. 14) est attachée à demeure sur l'oscillateur et est mobile avec lui ; elle se

raccorde à l'autre bout, au départ de ligne coaxiale de l'étalon, par fiche banane pour le fil intérieur et par vissage pour le tube de laiton, grâce au bouchon fileté A. La ligne qui relie l'étalon à la cellule est conçue sur le même principe (fig. 15). Elle est fixée à demeure sur l'étalon.

La cellule peut lui être adaptée ou retirée très facilement, selon le mode déjà décrit.

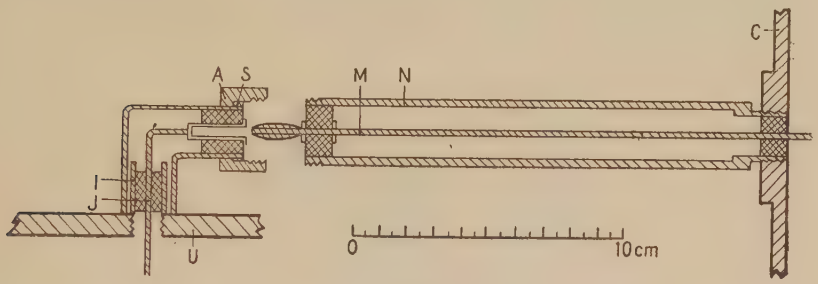


Fig. 15.

On utilise aussi des lignes coaxiales souples pour la conduite des fils d'antenne des deux émetteurs jusqu'à l'enceinte du récepteur R. On est ainsi protégé contre la captation d'émissions parasites.

Le récepteur est pour la même raison enfermé dans une boîte de laiton hermétique, comportant simplement une fenêtre à glissière, indispensable pour la manœuvre du cadran.

III. — Les mesures pondérales

Evaluation des densités. — Dans le but d'obtenir les densités avec la plus grande précision possible, les mesures sont faites au moyen d'un flacon de quartz dont la dilatation est excessivement faible entre les températures de 0° et 60° entre lesquelles sont menées les expériences (coefficient de dilatation du quartz $\alpha = 0{,}256 . 10^{-6}$). Néanmoins, une courbe du poids du flacon rempli d'eau en fonction de la température est tracée dans l'intervalle de température qui nous intéresse, et c'est à cette courbe qu'on se réfère pour le calcul des densités ; ainsi, est éliminée complètement l'influence de la dilatation du densimètre.

Le flacon a deux branches (fig. 16) pour que la pression atmosphérique ne puisse pas avoir d'influence perturbatrice pendant l'affleurement. Les capillaires sont aussi fins que possible (1/10 de millimètre) afin d'augmenter la précision.

Cela entraîne la nécessité d'un remplissage par aspiration.

Les coupelles terminales habituelles ont été abandonnées, il est difficile de les assécher complètement sans qu'il se produise une aspiration du liquide.

On a simplement élargi les capillaires à 1 mm. de diamètre à leur extrémité, jusqu'au niveau d'affleurement, tandis que l'extérieur des tubes a été transformé en rodage conique.

Des bouchons creux, capables cette fois d'être asséchés complètement sans risques, peuvent coiffer ces rodages.

L'affleurement du liquide au niveau fixé doit se faire quand le

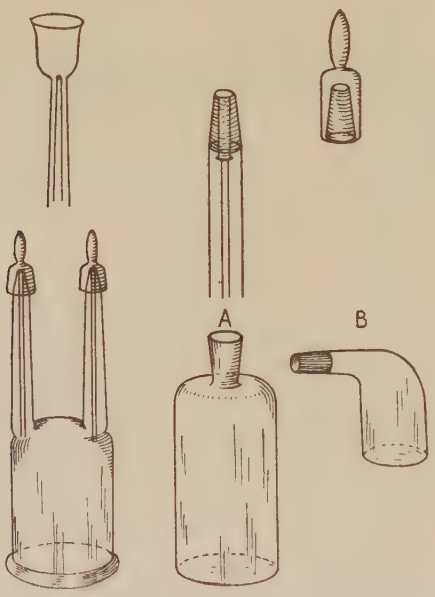


Fig. 16.

flacon est à la température du thermostat, constante au 1/50 de degré près. On ne peut l'en sortir, si peu de temps que ce soit, sans voir le liquide filer dans les capillaires.

A cet effet, un petit thermostat spécial a été construit (fig. 17), avec un voyant permettant le réglage du niveau du liquide dans les branches, sans nécessité d'émersion pour le densimètre F. C'est un thermostat classique, à eau, avec parois de poudre de liège calorifugeante, agitation par l'air comprimé A.

Le chauffage se fait avec des résistances chauffantes électriques.

Un régulateur à toluène mercure R régularise la température en commandant l'extinction ou l'allumage d'une lampe à rayons infra-

rouges dont le faisceau pénètre dans le bain par une fenêtre cylindrique L ménagée dans la paroi du thermostat.

Evaluation des fractions moléculaires des corps en présence. — L'évaluation de la fraction moléculaire du corps polaire dissous dans le solvant doit être faite avec beaucoup de soins, sous peine de voir réduits à l'inutilité tous les efforts accomplis pour obtenir une constante diélectrique précise.

Or, en dehors des erreurs de pesées, qu'on essaie de réduire au

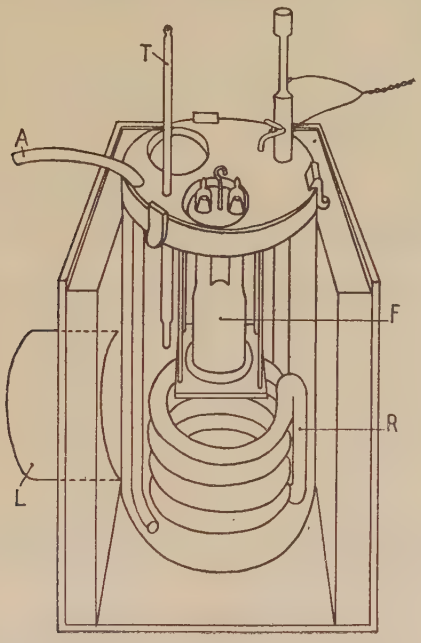


Fig. 17.

minimum, il y a un autre écueil, c'est la variation de poids due à l'évaporation des produits.

Pour certains carbures, dont il sera parlé ultérieurement, cette évaporation était si importante qu'il a été nécessaire de fabriquer deux flacons spéciaux afin d'effectuer le mélange du solvant et du corps polaire dans de meilleures conditions (fig. 16). Dans le flacon B extrêmement léger et d'une capacité de quelques centimètres cubes, on pèse la fraction de gramme du corps polaire.

On pèse le solvant dans la bouteille A.

Il n'y a plus alors qu'à boucher la bouteille A avec la bouteille B.

On laisse les deux corps se mélanger, opération qui se fait sans aucune perte de vapeur, sauf la quantité infime qui peut s'immiscer le long des rodages pendant le temps si court que dure la pesée du mélange.

CHAPITRE III

Le montage décrit dans le chapitre précédent est donc tout à fait au point et susceptible d'être utilisé pour effectuer des mesures très précises. Ces mesures constituent un facteur d'appréciation de l'appareil, de plus, nous en tirons des conclusions physico-chimiques.

Je parlerai d'abord des mesures qui montrent le mieux les possibilités de précision de l'appareil.

I. — Mesure très précise de la constante diélectrique d'échantillons de benzène et de nitrobenzène

Les échantillons ont été préparés par le Bureau des étalons physico-chimiques de Bruxelles, sous la direction de M. le professeur Timmermans ; ils présentent donc toutes les garanties de pureté chimique.

Etant donnée la précision exigée pour ces mesures particulières, $\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \leqslant 1/10\,000$, quelques détails sur la marche de l'appareil dans ces conditions les plus difficiles de fonctionnement nous paraissent nécessaires.

Nous allons examiner successivement différentes causes de perturbations qui peuvent entrer en jeu : commençons par la dilatation des appareils.

Le condensateur étalon possède un vernier qui permet d'apprécier le 1/100 mm., c'est-à-dire le 1/1 000 $\mu\mu$F ; ses dimensions géométriques sont telles qu'il peut supporter une variation de température de 1° sans que les indications du vernier ne soient faussées. En effet, la capacité du condensateur de forme cylindrique est :

$$C = \frac{L}{2 \operatorname{Log} \frac{R'}{R}}.$$

L longueur de la partie utile du condensateur,
R', R rayons des électrodes,
α coefficient de dilatation du laiton 18.10^{-6}, donc :

$$\frac{dc}{c} = \frac{dL}{L} - \frac{2C}{L}\left(\frac{dR'}{R'} - \frac{dR}{R}\right).$$

La dilatation se fait dans le même sens pour R et R′ puisque $dR = \alpha R dt$ et $dR'_0 = \alpha R'_0 dt$, par conséquent, le terme $\frac{dR'}{R'} - \frac{dR}{R}$ s'annule, $\frac{dc}{c} = \frac{dL}{L}$ avec $L = L_0 \alpha t$.

La condition $dc \leqslant 0{,}001\ \mu\mu F$ entraîne $dt \leqslant 1°$.

D'ailleurs, toutes les précautions sont prises pour que le condensateur n'ait pas de variation de température à supporter; il est, comme nous l'avons vu, enfermé dans une boîte à deux parois séparées par de l'air qui le soustrait aux petites variations de la température ambiante.

De la même façon, on peut se demander dans quelles proportions les dimensions du condensateur à liquide se modifient, quand on le soumet aux variations de températures exigées par la conduite des expériences. La variation de capacité qui en résulte est-elle supérieure au $0{,}001\ \mu\mu F$ appréciable et par conséquent susceptible d'influer sur la valeur de la constante diélectrique ?

Appelons C la capacité du condensateur à liquide vide à la température de 20°;

ε la constante diélectrique d'un liquide quelconque à 20°; soit :

C_t et ε_t les mêmes facteurs à la température T.

On peut écrire : $(c + dc)\varepsilon_t = \varepsilon c + c.d\varepsilon + \varepsilon.dc$.

On en tire une expression de la constante diélectrique à la température T, on voit que la variation de capacité dc du condensateur intervient dans cette expression :

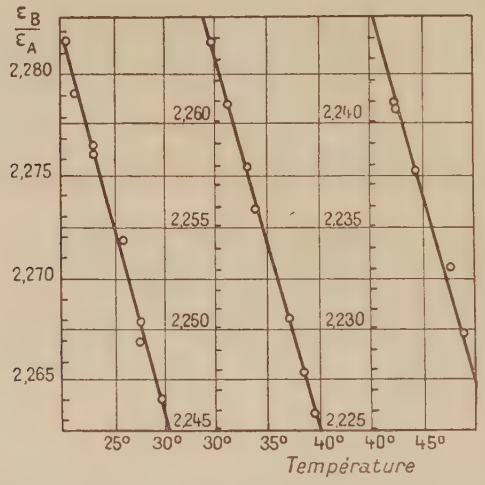
$$\varepsilon_t = \varepsilon + d\varepsilon - d\varepsilon \frac{dc}{c} + \dots$$

Le coefficient de dilatation de l'invar utilisé dans la construction de la cellule est très faible $\alpha < 0{,}8.10^{-6}$, il en résulte que la variation de capacité dc est aussi très petite, le premier terme correctif $d\varepsilon \frac{dc}{c} < 3.10^{-5} d\varepsilon$ dépend en outre de la variation de ε pour l'intervalle de température considéré ; nous verrons qu'il est presque toujours négligeable. L'influence de l'air qui remplit la cellule quand on fait les mesures à vide doit être prise en considération ; ces mesures à vide sont toujours effectuées dans les meilleures conditions de stabilité de température, c'est-à-dire à une température voisine de la température ambiante, aux environs de 20°. Dans ces conditions, l'erreur commise en assimilant la constante diélectrique de l'air à l'unité serait $d(\varepsilon c) = c.d\varepsilon < 5{,}4.10^{-3}$, elle ne peut pas être tolérée ; par contre, on peut négliger la variation $\varepsilon_{50°} - \varepsilon_{0°}$ de la constante diélectrique de l'air entre 0° et 50°.

Mesure de la constante diélectrique du benzène. — Nous n'avons pas à tenir compte ici de la dilatation du condensateur, la variation de la

constante diélectrique du benzène entre 0° et 50° étant de l'ordre de 5.10^{-2} le terme correctif $d\varepsilon \frac{dc}{c} < 2.10^{-6}$ est négligeable.

Pour calculer la constante diélectrique du benzène, on s'est rapporté soit à la capacité de la cellule obtenue par le calcul, depuis les dimensions géométriques, soit à la capacité mesurée de la cellule remplie d'air. Ceci permet une vérification de la bonne construction du condensateur à liquide et justement on constate que la précision obtenue est du même ordre de grandeur dans les deux cas $\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \geqslant 1/20\,000$.



Courbe I.

La constante diélectrique du benzène ε_b s'exprime en fonction des grandeurs mesurables suivantes : $\varepsilon_b = \frac{\Delta C_b}{\Delta C_a} \varepsilon_a$.

ΔC_b variation de l'étalon quand le condensateur à liquide est rempli de benzène.

ΔC_a variation de l'étalon quand le condensateur à liquide est rempli d'air.

ε_a constante diélectrique de l'air.

Nous avons mesuré ΔC_a à la température ambiante, puis nous l'avons comparée à la capacité calculée Δc du condensateur à liquide $\Delta c . \varepsilon_a = \Delta C_a$.

Nous avons mesuré ΔC_b à différentes températures, la courbe I donne une idée de la précision obtenue ; elle représente : $\frac{\Delta C_b}{\Delta C_a} = f(T)$ en tenant compte de la cinquième décimale.

Nous en déduisons les valeurs de la constante diélectrique du benzène (tableau I).

Des échantillons du même produit avaient été confiés à d'autres laboratoires, M. le professeur Timmermans, directeur du Bureau des étalons physico-chimiques de Bruxelles, a bien voulu nous communiquer les résultats :

M. Hartshorn (Angleterre) : 2,2825 à 20° ;

Mlle Hadamar : 2,2830 à 20° ;

Mme Mouradoff-Fouquet : 2,2829 à 20°.

L'accord est moins bon en ce qui concerne la pente de la droite représentant la variation $\varepsilon_b = f(T)$.

Les mesures effectuées au Bureau des étalons donnent : 0,0088.

Mme Mouradoff Fouquet obtient : 0,0091.

M. Hartshorn obtient : 0,0100.

Tableau I

T	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°
ε_b	2,28289	2,27379	2,26458	2,25551	2,24651	2,23766	2,22876

La différence entre mes résultats et ceux de Belgique peut s'expliquer par le fait que j'ai seule tenu compte de l'effet de dilatation du condensateur à liquide, effet qui prend des proportions déjà importantes pour une variation de 50°, si on emploie tout autre métal que l'invar spécial des aciéries d'Imphy que nous avons adopté.

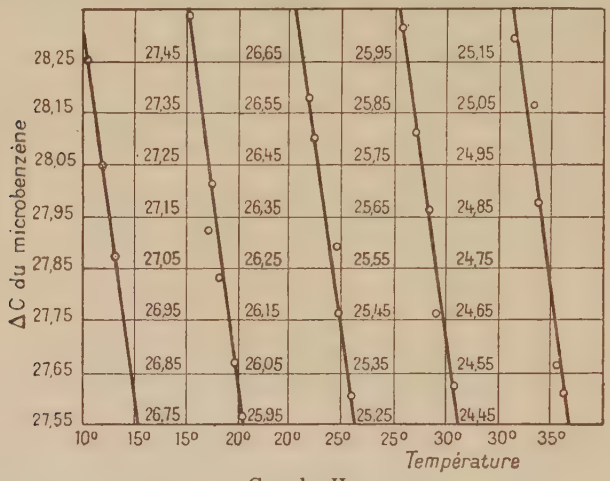
Mesure de la constante diélectrique du nitrobenzène. — Le terme correctif provenant de la dilatation du condensateur à liquide peut encore être négligé malgré la grande variation de la constante diélectrique du nitrobenzène qui est de l'ordre de 10 pour une variation de 50°. $d\varepsilon \frac{dc}{c}$ est de l'ordre de 3.10^{-4}.

Le nitrobenzène est très polaire et pour rester dans les limites de compensation possible par l'étalon, nous devons diminuer beaucoup le déplacement de l'électrode centrale du condensateur à liquide, il en résulte une diminution de la précision qui n'est plus que de l'ordre de $\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \leqslant 1/5\,000$.

La courbe II montre la précision des résultats expérimentaux, c'est-à-dire des valeurs ΔC_u représentant les compensations de l'étalon en fonction de la température.

On en déduit les valeurs de la constante diélectrique ε_n du nitrobenzène (tableau II).

Notre valeur de ε_n ne peut pas être comparée avec des valeurs aussi sûres que les valeurs qui nous ont été communiquées pour ε_b. Tout ce



Courbe II.

qu'on peut dire, c'est qu'elle est du même ordre de grandeur que les valeurs sur lesquelles se basait le Bureau des étalons physico-chimiques de Bruxelles, c'est-à-dire :

35,91 à 20° : mesure absolue (Ball) ;

35,90 à 20° : mesure relative (Braune Giertz).

La réalisation des mesures conduisant à ε_n donne lieu à des difficultés.

Tableau II

T	10°	20°	30°	40°
ε_n	37,993	35,965	34,037	32,099

En effet, l'utilisation d'un thermocouple pour vérifier la température du cylindre intermédiaire B de la cellule à liquide (fig. 2) nous empêche de brancher cette cellule dans le circuit oscillant de l'hétérodyne au début de la stabilisation de température, nous opérons ce branchement quand la stabilisation est terminée, juste au moment d'effectuer les mesures. Cela nous permet de constater que le nitro-

benzène soumis subitement au champ alternatif de haute fréquence N = 575 170 périodes par seconde se présente comme ayant une configuration diélectrique instable pendant un long moment après le branchement. Nous avons d'abord pensé que ce retard pouvait provenir de variations extrêmement faibles de la température, responsables de changements dans la polarisation du nitrobenzène. Cette hypothèse a été éliminée par les précautions prises qui consistaient à réaliser l'étude de ce phénomène aussi près que possible de la température ambiante dans des circonstances où la stabilisation se fait plus vite et où les échanges perturbateurs de chaleur avec l'extérieur sont nuls. Nous avons néanmoins laissé stabiliser presque toute la journée en agitant fréquemment pour éviter des nappes liquides de température variant avec la hauteur.

Tout de suite après le branchement de la cellule, l'instabilité est telle que toute mesure est impossible, on observe une accélération des battements très rapide; après un repos de l'ordre d'une heure, la stabilisation est parfaite; pendant toute la période intermédiaire des mesures grossières montrent que la constante diélectrique varie toujours dans le même sens, elle décroît sans cesse.

Cette décroissance de la constante diélectrique nous a fait penser à un phénomène thermique possible dû à l'effet Joule (20).

Or, nous observons une variation de la constante diélectrique de l'ordre de 0,25, le changement de température nécessaire pour produire la même variation serait de l'ordre de 10^{3}, le couple utilisé comme témoin n'indique rien de semblable; d'ailleurs, si cette anomalie était due à l'effet Joule, on observerait un phénomène beaucoup plus régulier. Ici l'instabilité est considérable tout de suite après le passage du courant, puis elle arrive très vite à une instabilité beaucoup moins forte et peut-être indécelable pour des appareils moins sensibles que le mien; ceci explique probablement qu'on n'ait encore rien signalé de ce genre.

Une autre remarque expérimentale nous empêche d'attribuer à l'effet Joule la cause de ce phénomène; c'est que l'agitation du liquide par le déplacement de l'électrode centrale nous ramène à la demi-instabilité mentionnée plus haut.

Nous retrouvons ce même retard à la stabilisation dans les mesures qui font l'objet du paragraphe suivant et qui concernent les peroxydes d'un carbure éthylénique — donc un corps très oxygéné. La stabilité se fait cependant beaucoup plus vite, on peut considérer qu'elle est complète 10 minutes après le branchement.

Nous pensons que l'effet signalé serait peut-être dû à des électrons libres ou des ions qui circuleraient dans le liquide, sous l'action du champ jusqu'au moment où ils rencontreraient une position privilégiée dans laquelle ils se trouveraient en équilibre.

Les différences de constante diélectrique pourraient provenir aussi

de variations dans l'aspect cristallin du nitrobenzène. Etant donné la grande polarité du nitrobenzène, l'action de la molécule centrale des édifices cristallins prend peut-être plus d'importance et son influence s'étend plus loin que dans les autres liquides.

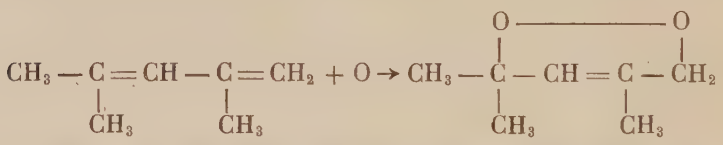
En présence du champ ces édifices ne peuvent plus se former selon le mode habituel, comme ils le font quand les molécules s'orientent seulement sous l'effet les unes des autres ; dès qu'il y a agitation, la structure cristalline ordinaire tend à se reformer.

On est autorisé à penser qu il y a une relation entre ce phénomène et le comportement anormal du nitrobenzène à 9°6 signalé par certains auteurs (27) qui ont cru à une transformation allotropique du nitrobenzène à cette température. Des recherches ultérieures faites sans doute dans d'autres conditions ont démenti l'existence de ce point particulier (28).

II. — Etude diélectrique du diméthyl 2-4 pentadiène 2-4. Comparaison des résultats obtenus par les méthodes de Debye et d'Onsager

Cette étude ne paraît pas encore avoir été faite, sans doute parce que la préparation du carbure est délicate parce qu'il est extrêmement instable, difficile à conserver et à manier.

En effet, sous l'influence de la chaleur et de la lumière ambiante il s'oxyde spontanément à l'air, et par brisure de ses liaisons éthyléniques, donne le peroxyde figuré ci-dessous :



Ce corps nous est parvenu en ampoules scellées après avoir été minutieusement préparé par les Laboratoires de l'Institut de Chimie de Besançon, sous la direction de M. le professeur Jacquemain. Il nous suffisait de prélever chaque jour les quelques gouttes nécessaires aux mesures et de soustraire le produit aux actions nocives de l'oxygène, de la chaleur et de la lumière en l'enfermant sous atmosphère d'azote.

Le benzène utilisé comme solvant non polaire a été purifié par nos soins. Nous sommes partis du benzène garanti pur par l'industrie, nous l'avons fait bouillir sur du sodium pour détruire les impuretés encore possibles et soumis à deux distillations successives.

L'extrême volatilité du carbure a été un grand écueil, nous avons essayé d'y parer par l'utilisation de notre flacon mélangeur (fig. 16)

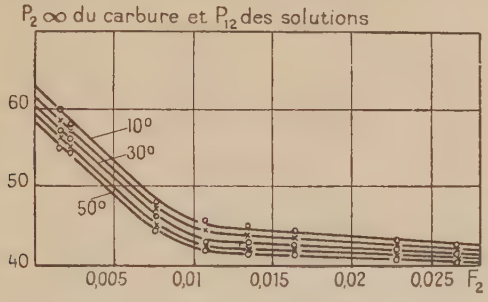
et la conduite la plus rapide des opérations compatible avec leur délicatesse.

Mesure du moment polaire du carbure en solution diluée dans le benzène par la méthode de Debye. — Nous nous sommes efforcés de descendre à des fractions moléculaires extrêmement petites.

Cela exige des mesures pondérales très précises et beaucoup de soins dans les manipulations car l'exactitude des fractions moléculaires est d'une importance primordiale.

L'étude de ces solutions étendues nous est rendue possible par la grande sensibilité de l'appareil de mesure, capable de déceler des différences de constantes diélectriques entre des solutions de concentrations infiniment voisines que les anciens montages n'auraient pas senties.

Ainsi, nous sommes placés dans les conditions les plus favorables



Courbe III.

où les molécules sont extrêmement éloignées les unes des autres et l'interaction réduite au minimum.

D'autre part, comme nous avons des points très rapprochés de la dilution infinie, l'erreur due à l'extrapolation dans la recherche de $P_{2\infty}$ se trouve considérablement diminuée.

Malheureusement, nous sommes obligés de tenir compte des erreurs causées par la volatilité du carbure, cela limite la précision et nous ne pouvons plus ici, comme dans le chapitre précédent, utiliser toutes les possibilités de l'appareil ; nous donnerons la constante diélectrique au 1/2 000.

Appelons : ε la constante diélectrique des solutions de carbure dans le benzène,

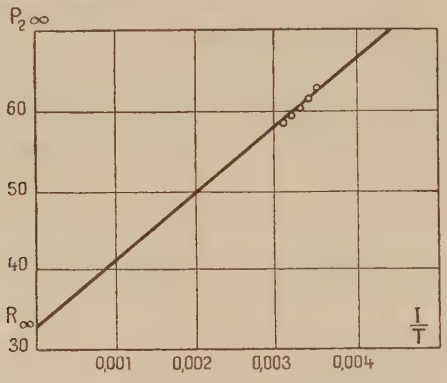
d la densité des solutions,

f_1 et f_2 les fractions moléculaires du solvant et du corps dissous,

M_1 et M_2 les masses molaires du solvant et du corps dissous, nous pouvons déduire de ces facteurs la polarisation des solutions

$P_{12} = \frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} \frac{M_{12}}{d}$ puis, la polarisation du carbure P_2 à partir de $P_2 = P_1 f_1 + P_2 f_2$.

La courbe III représente les variations de la polarisation P_2 du carbure en fonction de la concentration pour chaque température ; on remarque la croissance rapide de la courbe quand on arrive aux grandes dilutions. L'extrapolation aurait été toute différente si on



Courbe IV.

s'était arrêté au troisième point expérimental (supérieur à $f_2 = 0{,}005$) et le résultat serait entaché d'une erreur non négligeable.

Les valeurs de $P_{2\infty}$ (tableau III) lues avec plus de certitude qu'à l'ordinaire sur cette courbe sont représentées en fonction de $\frac{1}{T}$ sur la courbe IV.

On voit qu'elles s'alignent sans difficulté avec le point :

$$R_\infty = \frac{n_\infty - 1}{n_\infty^2 + 2} \frac{M}{d} = 32{,}79$$

assimilé à la somme des polarisations atomiques et électroniques.

Nous avons vu dans le chapitre premier qu'on pouvait calculer le moment polaire une fois connue la pente m de cette droite, cela nous donne :

$$\mu = 1{,}15 . 10^{-18}.$$

Tableau III

T	10°	20°	30°	40°	50°
$P_{2\infty}$	62	61,4	60	59,2	58,2

Mesure du moment polaire du carbure pur par la méthode d'Onsager. — Nous nous sommes proposé de refaire l'étude expérimentale du dimethyl 2-4 pentadiène 2-4 pris pur (non dilué), afin de comparer les résultats obtenus avec les précédents.

Une cause possible de divergence entre ces deux sortes de résultats vient de la volatilité du carbure qui ne joue que dans la méthode en solution diluée, où elle peut au bout d'un certain temps produire des changements de concentration.

L'instabilité du carbure au contraire risque davantage de se manifester quand celui-ci est pur.

Par contre, nous aurons l'avantage de comparer deux résultats expérimentaux obtenus par le même expérimentateur et mesurés sur le même appareil alors que souvent les études de ce genre reposent sur des résultats glanés un peu partout.

Nous avons donc mesuré la constante diélectrique et la densité du carbure pur (tableau IV).

Tableau IV

T	10°	20°	30°	40°	50°
ε	3,696	3,578	3,460	3,342	3,226
d	0,7453	0,7398	0,7344	0,729	0,7235

Ensuite, nous avons calculé la valeur de n_∞ indice de réfraction du liquide pur pour $\lambda = \infty$ $\nu = 0$.

Les valeurs de l'indice mesuré à 20° pour les raies $\lambda_D = 0{,}589$ et $\lambda_\alpha = 0.656$ nous permettent de calculer les valeurs de la réfraction moléculaire correspondant à ces mêmes longueurs d'ondes puisque :

$$R_D = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M}{d}.$$

De ces résultats nous déduisons R_∞ que nous pouvons considérer comme constant quand la température change (tableau V) :

$$R = \frac{\lambda_\alpha^2 - \lambda_D^2}{\frac{\lambda_\alpha^2}{R_\alpha} - \frac{\lambda_D^2}{R_D}}$$

Tableau V

$n_{\alpha_{20°}}$	$n_{D_{20°}}$	$R_{\alpha_{20°}}$	$R_{D_{20°}}$	R_∞
1,54593	1,5529	33,90	34.17	32,79

puis n_∞ dont les valeurs en fonction de la température sont données dans le tableau VI.

Nous calculons ensuite le moment polaire en appliquant la formule d'Onsager comme nous l'avons dit au chapitre premier :

$$\mu = \frac{9KT}{4N}\,\frac{TM}{d}\,\frac{(\varepsilon - n_\infty^2)(2\varepsilon + n_\infty^2)}{\varepsilon(n^2+2)^2}\,.$$

Les valeurs de ces moments polaires figurent dans le tableau VII où elles sont exprimées en debyes.

Tableau VI

T	10°	20°	30°	40°	50°
n_∞^2	2,0245	2,0143	2,0045	1,9946	1,9846

Tableau VII

T	10°	20°	30°	40°	50°
μ	1,23	1,20	1,20	1,17	1,16

On voit que l'écart moyen entre les résultats donnés par les deux méthodes de mesures est $0{,}04 \cdot 10^{-18}$ ceci dans un cas où les mesures étaient assez difficiles à cause de la petite indétermination due à la volatilité du corps mesuré. Nous pouvons donc considérer que nous opérons dans des conditions où les deux méthodes s'appliquent.

Cependant, nous constatons la tendance à la décroissance des moments polaires calculés à partir du liquide pur, la méthode de Debye n'indique rien de semblable, ceci ferait craindre un moins bon accord de la formule d'Onsager en dehors du domaine de température de 0° à 50° dans lequel nous opérons. Il serait intéressant d'étendre les recherches dans ce sens.

III. — Etude diélectrique du peroxyde du carbure diméthyl-2-4 pentadiène-2-4 ou étude d'un mélange de deux corps polaires

C'est une étude difficile parce que le peroxyde ne peut pas être obtenu pur mais seulement en solution dans son carbure d'origine.

Les mélanges sont de plus en plus colorés, visqueux, et explosifs au fur et à mesure que la concentration en peroxyde croît, ils pas-

sent du fluide jaune pâle à la consistance pâteuse marron. Ils sont seuls susceptibles d'être mesurés puisqu'on ne peut isoler le peroxyde et c'est à partir de ces mesures qu'on doit tirer des renseignements sur le peroxyde, or, dans l'interprétation des résultats on ne sait quelle part attribuer au carbure ni quelle part attribuer au peroxyde, on ne sait pas de quelle façon et dans quelles proportions les molécules de l'un des corps réagissent sur l'autre.

Cependant, en utilisant la méthode des solutions diluées, comme nous sommes en mesure de descendre jusqu'à des concentrations extrêmement petites, nous pouvons supposer qu'à cet état de dilution très poussé les molécules de carbure et celles de peroxyde peuvent évoluer presque sans réagir les unes sur les autres. D'autant plus que le carbure est peu polaire, nous avons pu le constater précédemment.

Par conséquent, disposant de solutions de concentrations connues de peroxyde dans le carbure, nous pouvons supposer que l'étude de ces solutions par la méthode de Debye fournira des indications utiles, nous avons entrepris cette étude.

Adoptons les notations suivantes :

Réservons comme toujours l'indice 1 au solvant non polaire qui sera le benzène.

Réservons l'indice 2 au carbure et l'indice 3 au peroxyde.

Nous disposons de solutions 2-3 de peroxyde dans le carbure dont les concentrations sont fixes et égales à :

$$C = 0,\ 12{,}5\ o/o,\ 25\ o/o,\ 50\ o/o,\ 69\ o/o\ldots$$

Nous les étudions successivement par la méthode des solutions diluées. Si la dilution est assez forte pour que l'interaction entre les molécules de carbure et celles de peroxyde soit presque inexistante, les corps n'interviendront que proportionnellement à la fraction moléculaire de chacun d'eux présente dans le mélange et les courbes représentant la variation de la constante diélectrique ε_3 du peroxyde en fonction de sa concentration f_3 devront être identiques quel que soit C.

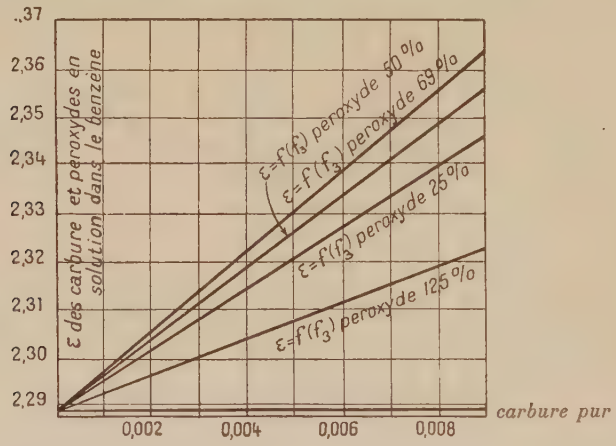
S'il y a interaction, nous pourrons juger de l'ampleur du phénomène et de son sens justement en interprétant l'écart entre les courbes mentionnées précédemment en fonction des variations de concentration C des solutions 2-3.

Les valeurs de la constante diélectrique des solutions 2-3 de peroxyde dans le carbure sont données en fonction de la température et des fractions moléculaires f_3 dans les tableaux suivants :

Tableau VIII pour le carbure sans peroxyde . . . C = 0 o/o
Tableau IX pour la solution contenant 12,5 g. de peroxyde dans 100 g. de solution . . . . . C = 12,5 »

Tableau X pour la solution contenant 25 g. de peroxyde dans 100 g. de solution . . . . . C = 25 o/o
Tableau XI pour la solution contenant 50 g. de peroxyde dans 100 g. de solution . . . . . C = 50 »
Tableau XII pour la solution contenant 69 g. de peroxyde dans 100 g. de solution . . . . . C = 69 »

Pour comparer ces résultats nous choisissons une température déterminée T = 20° par exemple, puis nous examinons les courbes représentatives des variations $\varepsilon_2 = f(f_2)$ et $\varepsilon_3 = f(f_3)$ de la constante diélectrique en fonction de la fraction moléculaire à cette seule tem-



Courbe V.

pérature. En effet, comme conséquence du parallélisme des courbes $\varepsilon = f(T)$ dans le domaine considéré le phénomène a le même aspect à toutes les températures.

Ces variations sont représentées par les courbes V.

Nous voyons que pour les fractions moléculaires très petites qui sont indiquées ici la constante diélectrique du carbure pur en solution dans le benzène est sensiblement constante.

Au contraire, la constante diélectrique du peroxyde semble croître assez vite avec la fraction moléculaire f_3.

La croissance est d'autant plus rapide que la concentration C est plus forte, le carbure présent a donc une influence paralysante ; cette influence ne décroît pas régulièrement quand C croît mais de moins en moins vite. On a donc avantage à atteindre les plus fortes concentrations C possibles.

On voit que le tracé des variations de ε en fonction de C pour une

fraction moléculaire donnée f_3 doit permettre d'obtenir par extrapolation la constante diélectrique relative au peroxyde 100 o/o en solution dans le benzène et à la fraction moléculaire considérée.

Tableau VIII

f_2	$\sigma = 10°$	$\sigma = 20°$	$\sigma = 30°$	$\sigma = 40°$	$\sigma = 50°$
0,00147	2,3064	2,2886	2,2706	2,2527	2,2349
0,00210	2,3065	2,2887	2,2707	2,2528	2,2350
0,00747	2,3072	2,2893	2,2715	2,2536	2,2356
0,01158	2,3078	2,2898	2,2718	2,2540	2,2361
0,01332	2,3080	2,29	2,272	2,2542	2,2363
0,01631	2,3084	2,2904	2,2724	2,2545	2,2366
0,02272	2,3092	2,2912	2,2732	2,2552	2,2374
0,02663	2,3097	2,2917	2,2734	2,2557	2,2379

Tableau IX

f_3	f_2	$T = 10°$	$T = 20°$	$T = 30°$	$T = 40°$	$T = 50°$
0,00018	0,00172	2,3075	2,2895	2,2715	2,2539	2,2358
0,0006	0,0066	2,3083	2,2909	2,273	2,2553	2,2371
0,00084	0,01006	2,31	2,2917	2,2738	2,2562	2,2381
0,0012	0,0117	2,3114	2,293	2,2751	2,2575	2,2395
0,00266	0,02505	2,3171	2,2987	2,2809	2,2633	2,2452
0,00356	0,0356	2,3207	2,3021	2,2845	2,2669	2,2488
0,00432	0,0436	2,3236	2,305	2,2875	2,27	2,2518

Tableau X

f_3	f_2	$T = 10°$	$T = 20°$	$T = 30°$	$T = 40°$	$T = 50°$
0,00033	0,00138	2,3087	2,2904	2,2725	2,2545	2,2369
0,000417	0,00175	2,3096	2,2913	2,2731	2,2553	2,2384
0,00167	0,00722	2,3173	2,2993	2,2809	2,2631	2,2453
0,00250	0,01005	2,3225	2,3049	2,2861	2,2683	2,2505
0,00347	0,01389	2,3288	2,311	2,2912	2,2745	2,2572
0,00391	0,01565	2,3315	2,3131	2,2949	2,2761	2,2592
0,00586	0,02346	2,3433	2,326	2,3072	2,2894	2,2714

Tableau XI

f_2	f_3	T = 10°	T = 20°	T = 30°	T = 40°	T = 50°
0,00057	0,00045	2,31	2,2919	2,2799	2,2561	2,2382
0,001	0,00075	2,3123	2,2941	2,2761	2,2583	2,2405
0,00156	0,00119	2,3155	2,2974	2,2783	2,2613	2,2464
0,00191	0,00144	2,3173	2,2963	2,281	2,2631	2,2455
0,00301	0,00226	2,3231	2,353	2,2868	2,2689	2,2514
0,00511	0,00379	2,3343	2,3169	2,2978	2,2798	2,2621
0,00823	0,00612	2,351	2,3341	2,3126	2,2964	2,2789
0,01174	0,00879	2,3704	2,3538	2,3338	2,3153	2,2981

Tableau XII

f_2	f_3	T = 10°	T = 20°	T = 30°	T = 40°	T = 50°
0,000088	0,00015	2,3094	2,2913	2,273	2,2553	2,2377
0,000448	0,0076	2,3131	2,2969	2,2769	2,2591	2,2413
0,000713	0,00121	2,3165	2,2977	2,2805	2,2628	2,2459
0,00125	0,00212	2,3242	2,306	2,2881	2,2705	2,2524
0,002	0,0034	2,3347	2,3165	2,2987	2,2812	2,2629
0,00326	0,00553	2,3525	2,334	2,3166	2,2993	2,2805
0,00476	0,00808	2,3735	2,3552	2,3378	2,321	2,3017

Tableau XIII

C	T = 10	T = 20	T = 30	T = 40	T = 50
0 o/o	3,696	3,578	3,460	3,342	3,226
12,5 »	3,917	3,789	3,66	3,531	3,401
25 »	4,142	3,984	3,825	3,745	3,506
50 »	5,221	5,062	4,899	4,739	4,578
69 »	9,578	9,42	9,1	8,78	8,458

Les courbes V montrent que l'erreur commise ne peut pas être bien forte puisque la différence entre la constante diélectrique relative aux peroxydes C = 69 o/o et C = 50 o/o à la concentration moléculaire la plus défavorable (parce que la plus forte) $f_3 = 0{,}09$ n'est déjà plus que $\Delta\varepsilon < 0{,}01$.

Nous avons pensé pouvoir arriver, de cette façon, au calcul de la polarisation d'un corps polaire dissous dans un solvant polaire.

Ce calcul peut être indispensable dans le cas où il n'existe pas de

solvant non polaire pour le corps étudié ou bien, comme dans l'étude précédente, dans le cas où le corps étudié ne peut être isolé chimiquement.

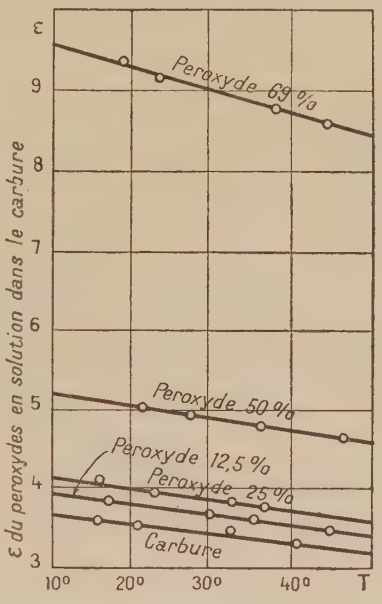
Nous n'avons pas effectué les calculs ici à cause de la marge d'erreur inattendue qu'on nous a donnée pour la valeur de C.

Nous avons voulu comparer les variations de la constante diélectrique des solutions de peroxyde et carbure dans le benzène avec celles des constantes diélectriques de ces mêmes solutions à l'état pur.

Les résultats obtenus sont indiquées dans le tableau XV.

Les courbes VI donnent l'allure des variations de ε en fonction de la température pour chaque concentration approximative mentionnée dans le tableau, elles nous permettent de tracer les courbes VII représentant la croissance de la constante diélectrique avec la concentration C des solutions à chaque température.

Par extrapoliation nous pouvons avoir une idée de la valeur de la constante diélectrique du peroxyde pur, dont l'ordre de grandeur serait aux différentes températures (tableau XIV).



Courbe VI.

Tableau XIV

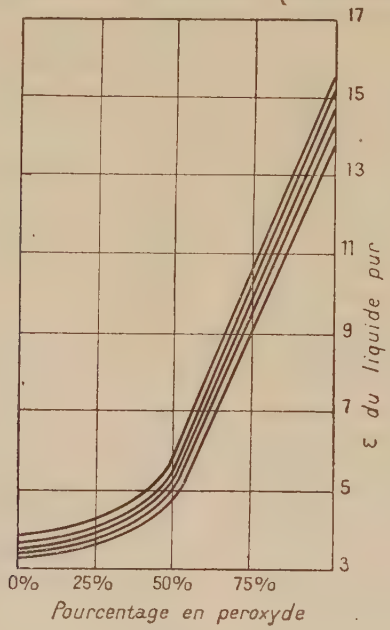
T	10°	20°	30°	40°	50°
ε_3	15,4	15	14,6	14,2	13,8

Tableau XV

T	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°
$P_{2\infty}$	175	171,5	169,5	166	163,5	161	159

L'erreur peut être considérable ici où l'influence du carbure n'est plus atténuée par la dilution.

Nous avons vu que par la méthode des solutions diluées au contraire, les différences de constante diélectrique entre les diffé-



Courbe VII.

rentes concentrations de peroxyde ne portaient que sur la deuxième décimale.

De toute façon, nous voyons que le peroxyde est très polaire.

C'est ce que voulait vérifier M. le professeur Jacquemain, il pense que cette grande polarité contribue aux tendances explosives de ce corps.

IV. — Comparaison du moment polaire mesuré et du moment polaire calculé a partir des moments de liaison, pour deux corps, glycérine et chlorure de propyle

Mesure du moment polaire de la glycérine en solution dans le dioxane 1-4. — On trouve peu d'indications (21) concernant le moment polaire du glycérol, sans doute parce qu'il est difficile de l'amener dans un état approprié à la mesure de sa constante diélec-

trique ; en effet, obtenir la vapeur de glycérol nécessite l'utilisation d'un dispositif (22) (23) qui maintient la pression inférieure au 1 mm. de Hg en même temps qu'il porte la température à plus de 160° (sous peine de voir le produit se décomposer).

Faire la mesure en solution diluée du glycérol dans un solvant non polaire n'est pas plus simple, parce que le glycérol est insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels (C_6H_6, CS_2, CCl_4).

Le glycérol est cependant un peu soluble dans le dioxane, c'est cette propriété que nous avons utilisée et nous avons effectué nos mesures sur des solutions de glycérol dans le dioxane, bien que celui-ci soit très légèrement polaire.

Le problème de la purification du glycérol se pose impérieux et aussi difficile que le précédent pour les mêmes raisons, il prend une importance exceptionnelle ici à cause de la grande hygroscopicité du glycérol aggravée par l'écart entre la valeur de sa constante diélectrique et celle de l'eau absorbée, la moindre trace d'eau risque d'introduire une erreur non négligeable.

Aucun moyen chimique ne convient pour cette purification.

Nous nous sommes donc servis d'un échantillon de glycérine très pur fourni par la Société Française des Glycérines que nous avons distillé en tenant compte des conditions énoncées plus haut.

Le dioxane a été nettoyé par ébullition sur du sodium suivie de deux distillations, la dernière était faite au moment d'utiliser le produit.

Ces mesures sont antérieures à la réalisation de notre appareil perfectionné, aussi ne dépassent-elles pas la précision suivante :

$$\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = 1/10 \qquad \frac{\Delta d}{d} = 1/1\,000 \qquad \Delta T = 1/20.$$

Nous appellerons n_2 et n_1 le nombre de molécules de glycérol et de dioxane en présence,

f_2 et f_1 les fractions moléculaires de glycérol et de dioxane,

ε_1, ε_2, ε_{12} les constantes diélectriques des glycérol, dioxane et solution de glycérol dans le dioxane,

P_2, P_1 et P_{12} sont les polarisations correspondantes.

Des valeurs de d, P_{12}, P_1 pour des températures et des concentrations variables on déduit les valeurs de P_2 puis de $P_{2\infty}$ en procédant comme il est indiqué au chapitre II.

En prenant pour $P_E + P_A$ la valeur 31,5 on trouve comme valeur du moment polaire $\mu = 2{,}56.10^{-18}$.

Mesure du moment polaire du chlorure de propyle en solution dans le dioxane. — Nous avons utilisé le chlorure dit pur de la maison Rhône-Poulenc.

Cependant, comme nous pouvions craindre d'avoir d'autres chlo-

rures mélangés avec celui-ci, nous avons procédé à une distillation fractionnée ne gardant que la fraction intéressante c'est-à-dire celle qui passe à 46° et correspond au chlorure $CH_3 — CH_2 — CH_2 — Cl$.

Le gros écueil de ces mesures était la volatilité du chlorure de propyle qui rend très difficile la détermination des fractions moléculaires des corps en présence et fait varier la concentration des solutions au bout d'un temps plus ou moins long, suivant la température à laquelle on les porte.

On conserve les mêmes notations que précédemment, c'est-à-dire l'indice 1 pour les constantes du dioxane, l'indice 2 pour celles du chlorure de propyle et l'indice 1-2 pour les constantes relatives aux solutions.

Comme précédemment, on déduit la valeur P_2 du chlorure de propyle des valeurs P_1 et P_{12}; ensuite, en extrapolant on obtient $P_{2\infty}$ (tableau XVI).

Tableau XVI

T	10°	20°	30°	40°	50°
$P_{2\infty}$	124	110	98	85	71

La valeur du moment déduite de ces données expérimentales est : $\mu_{20} = 1{,}94 . 10^{-18}$.

Calcul du « moment polaire résultant » de la molécule de glycérine à partir des moments de liaison. — En comparant les valeurs expérimentales peu variables du moment polaire de certains homologues ou isomères comme on en trouve par exemple dans la série des cétones ou celle des alcools primaires, on a été amené à penser que la valeur du moment polaire était localisée dans les liaisons chimiques ou les groupements d'atomes (24) (25) (26).

Cétones	Valeur de μ (en debyes)	Alcools	Valeur de μ (en debyes)
$CH_3 — CO — CH_3$ . . .	2,74	CH_3OH	1,67
$CH_3CO(CH_2)_2CH_3$ . . .	2,71	CH_3CH_2OH	1,70
$CH_3CO(CH_2)_3CH_3$ . . .	2,70	$CH_3CHOHCH_3$	1,72
$CH_3CH_2COCH_2CH_3$ . . .	2,72	$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$ . . .	1,66
$CH_3(CH_2)_2CO(CH_2)_2CH_3$.	2,73		

On pouvait donc espérer, une fois ces moments élémentaires connus, pouvoir en tirer des renseignements précieux concernant la structure moléculaire.

En effet, la comparaison du moment mesuré avec le moment résultant calculé à partir des moments élémentaires des liaisons caractéristiques de la molécule permet de voir si celle-ci s'accommode d'une structure stéréochimique simple ; dans le cas contraire, cette comparaison autorise à faire les hypothèses nécessaires à l'explication des divergences de résultats.

Eucken et Meyer (26) ont beaucoup contribué à clarifier cette question. Ils ont calculé les moments des liaisons les plus courantes, les valeurs proposées dont nous aurons à faire usage dans notre étude de la glycérine sont les suivantes :

Liaisons	Calculé à partir de		Calculé	
$\left\{\begin{matrix}H_3-C\\H-C\end{matrix}\right.$	CH_4	0 debyes	0,4	debyes
H_3-C-C	$C_6H_5CH_3$	0,4 »	0,4	»
$C-O$	$(CH_3)_2CO$	2,7 »	2,3	»
$C-Cl$	C_6H_5Cl	1,55 »	1,55	»
$C-O$	$(C_2H_5)_2O$	1,14 »	0,7	»
$H-O$	H_2O	1,8 »	1,6	»
$C-Br$	C_6H_5Br	1,5 »	1,5	»
$C_{al}-C$	C_2H_6	0 »	0	»

Pour obtenir ces résultats Eucken et Meyer font deux hypothèses :
moment de la liaison C — H aromatique = 0,
moment de la liaison $C_{ar}-C_{al}=0$.

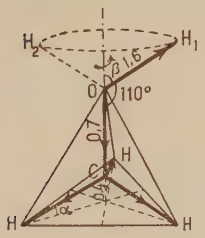
Ensuite, ils calculent normalement les moments des autres liaisons en se référant à la structure des molécules.

Ils font appel aux molécules symétriques de moment nul pour trouver des compensations entre liaisons, ainsi, CH_4 montre que C — H compense $C-H_3$ et par conséquent compense aussi $C-CH_3$. Ils utilisent souvent les dérivés benzéniques para, pour la même raison, ceux-ci fournissent beaucoup d'indications précieuses, par exemple, c'est aux dérivés benzéniques para di-substitués qu'on doit la détermination du signe des moments de liaisons. Ces mêmes dérivés conduisent à l'hypothèse des liaisons mobiles quand les deux substituants bien qu'identiques donnent un moment non nul.

Une évaluation de l'angle de valence de l'oxygène a pu être faite sur les molécules du type R — O — R de moment non nul. Celle de l'angle de valence du carbone sur les molécules $C\alpha_4$ qui s'accordent avec la structure tétraédrique du carbone et s'accommodent d'un moment nul.

Dès que les molécules se compliquent un peu il devient très difficile de calculer un moment correct, les principes simples énoncés plus haut ne sont plus valable ; il y a des phénomènes d'interaction entre les différents moments de liaisons, ils induisent d'autres moments dans le reste de la molécule qui s'ajoûtent ou se retranchent des moments principaux, ils peuvent bloquer des liaisons mobiles.

Enfin, certains groupements se comportent différemment quand ils sont attachés à un radical plutôt qu'à un autre, ainsi, quand on passe du radical R aliphatique à R aromatique, le substituant NO_2 se singularise par rapport aux autres substituants CH_3, OH, Cl, etc., son moment croît au lieu de décroître. Pour cette raison on fait les études comparatives avec les dérivés d'un même radical.



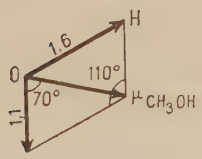


Fig. 18 *a* et 18 *b*.

En se servant des hypothèses précédentes, E. Darmois (29) a calculé le moment polaire de la glycérine et vérifié qu'il y a bon accord avec le résultat expérimental.

Voyons comment nous pouvons obtenir ce moment.

Pour commencer, cherchons celui de l'alcool le plus simple, l'alcool méthylique HCH_2OH (fig. 18 *a*).

Dans cette molécule nous avons à considérer trois moments partiels :

$\vec{\mu}_{CH_3} = 0{,}4$ D dirigé suivant la hauteur du tétraèdre ;

$\vec{\mu}_{CO} = 0{,}7$ D dirigé suivant la hauteur du tétraèdre ;

$\vec{\mu}_{OH} = 1{,}6$ D dirigé suivant une génératrice quelconque OH_1, OH_2 du cône figuré et qui représente une liaison mobile.

Nous savons que les valences de l'oxygène comme celles du carbone font approximativement 110° entre elles, cela nous permet de calculer le moment résultant de la molécule en composant les moments élémentaires cités.

Le vecteur représentant la somme :

$$\vec{\mu}_{CH_3} + \vec{\mu}_{CO} = 1{,}1 \text{ D}$$

est dirigé suivant la hauteur du tétraèdre, par conséquent, quelle que soit la position de $\vec{\mu}_{OH}$ sur le cône, il fera toujours le même angle de 110° avec ce vecteur et se composera sans difficulté avec lui.

Nous obtenons ainsi (fig. 18 *b*) le moment $\vec{\mu}_{CH_3OH} = 1{,}6$ D faisant

l'angle de 70° avec la direction CO et situé dans un azimut quelconque autour de cette direction.

Nous aurions pu procéder autrement, comme nous serons obligés de le faire pour les cas moins simples qui vont suivre, nous aurions alors décomposé la liaison mobile en deux composantes : l'une $\vec{\mu_1}$ dépendant de la rotation et perpendiculaire à l'axe CO, l'autre $\vec{\mu_2}$ constante et dirigée suivant l'axe.

La valeur des deux vecteurs mentionnés est :

$\vec{\mu_1} = 1{,}6 \sin \beta,$

$\vec{\mu_2} = 0{,}4 + 0{,}7 - 1{,}6 \cos \beta.$

D'après la formule de Debye le résultat utile que nous recherchons est la valeur $\overline{\mu^2}$, nous l'obtenons facilement puisque :

$$\vec{\mu_2} = \vec{\mu_1^2} + \vec{\mu_2^2}.$$

On vérifie l'équivalence de ce résultat avec celui que nous avons obtenu précédemment.

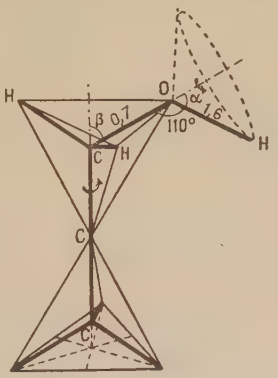


Fig. 19.

La présence d'une liaison OH mobile est mal mise en évidence dans ce cas simple. Si nous considérons au contraire le cas de la pentaérithrite $C(CH_2OH)_4$ l'hypothèse de la liaison mobile apparaît comme indispensable pour expliquer l'existence d'un moment non nul chez une molécule qui est en apparence symétrique.

Nous avons à considérer ici 8 axes de rotation :

4 axes C — C,

4 axes C — O.

Calculons les composantes des moments élémentaires relatifs à un des groupements $C - CH_2OH$, ce sont : un vecteur $\vec{\mu_1} = \vec{\mu_{OH}} \sin \alpha$ d'azimut quelconque dans le plan perpendiculaire à l'axe CO.

Un vecteur :

$$\vec{\mu_2} = (\vec{\mu_{CO}} - \vec{\mu_{OH}} \cos \alpha) \cos \beta + \vec{2\mu_{CH}} \cos \beta$$

situé suivant l'axe C — C.

Trois vecteurs d'azimut quelconque dans le plan perpendiculaire à l'axe C — C :

$$\vec{\mu_3} = (\vec{\mu_{CO}} - \vec{\mu_{OH}} \cos \alpha) \cos \beta,$$

$$\vec{\mu_4} = \vec{\mu_{CH}} \sin \beta,$$

$$\vec{\mu_5} = \vec{\mu_{CH}} \sin \beta.$$

Nous en déduisons $\vec{\mu}^2_{C-CH_2OH} = \vec{\mu}^2_1 + \vec{\mu}^2_2 + \vec{\mu}^2_3 + \vec{\mu}^2_4 + \vec{\mu}^2_5$.

Dans le calcul de $\mu_{C(CH_2OH)_4}$ les quatre vecteurs $\vec{\mu}_2$ dirigés suivant les axes C — C se compensent, on doit seulement tenir compte de $\vec{\mu}_1$, $\vec{\mu}_3$, $\vec{\mu}_4$, $\vec{\mu}_5$.

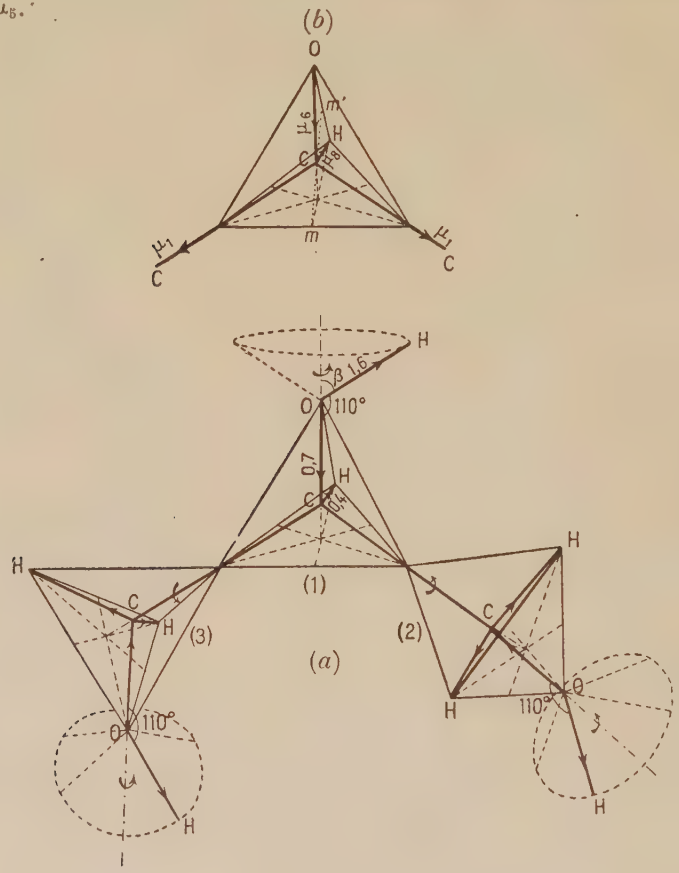


Fig. 20 *a* et 20 *b*.

Le moment ainsi calculé est un peu plus élevé que le moment mesuré ; ceci indique une gêne dans la rotation qui ne serait plus tout à fait libre.

Nous possédons maintenant tous les éléments nécessaires pour le calcul du moment polaire de la glycérine $CH_2OH — CHOH — CH_2OH$. La glycérine comporte 5 axes de rotation : 3 axes CO et 2 axes CC (fig. 20 *a*).

Les composantes vectorielles relatives aux tétraèdres 2 et 3 sont pour chaque tétraèdre :

$\vec{\mu_1} = \vec{\mu_{CH}} \cos\beta + \vec{\mu_{CH}} \cos\beta - (\vec{\mu_{CO}} - \vec{\mu_{OH}} \cos\beta) \cos\beta$ dirigé suivant l'axe C — C.

$\vec{\mu_2} = \vec{\mu_{OH}}$ sin β d'azimut quelconque dans le plan perpendiculaire à C — O.

$\vec{\mu_3} = \vec{\mu_{CH}}$ sin β d'azimut quelconque dans le plan perpendiculaire à C — C.

$\vec{\mu_4} = \vec{\mu_{CH}}$ sin β d'azimut quelconque dans le plan perpendiculaire à C — C.

$\vec{\mu_5} = (\vec{\mu_{CO}} - \vec{\mu_{OH}} \cos\beta)$ sin β d'azimut quelconque dans le plan perpendiculaire à C — C.

Les composantes vectorielles relatives au tétraèdre (1) sont :

$\vec{\mu_6} = (\vec{\mu_{CO}} - \vec{\mu_{OH}} \cos\beta)$ suivant l'axe C — O.

$\vec{\mu_7} = \vec{\mu_{OH}}$ sin β d'azimut variable dans le plan perpendiculaire à C — O.

$\vec{\mu_8} = \vec{\mu_{CH}}$ dirigé suivant l'axe C — H.

Les vecteurs indépendants de la rotation $\vec{\mu_1}, \vec{\mu_4}, \vec{\mu_6}, \vec{\mu_8}$ (fig. 20 *b*) se composent deux à deux suivant une des directions mm', ils se compensent approximativement.

La valeur de μ calculée comme nous l'avons fait précédemment est $\mu = 2{,}59$ debyes.

L'expérience a donné $\mu = 2{,}56$ debyes, on voit qu'il y a sensiblement accord entre les deux résultats, par conséquent la structure moléculaire admise pour la glycérine est correcte.

Calcul du moment polaire de la molécule de chlorure de propyle. — Le calcul peut se faire sans tenir compte de la rotation libre ou gênée autour de l'axe C — C, c'est un cas simple analogue à celui de l'alcool HCH_2OH que nous avons étudié précédemment (fig. 21).

Molécule $CH_3CH_2CH_2Cl$.

En considérant le tétraèdre (2) nous voyons que les composantes $\vec{\mu_{CH_3}}, \vec{\mu_{CH}}, \vec{\mu_{CH}}$ ont, sur le plan perpendiculaire à l'axe, une résultante nulle et suivant l'axe C — C une composante égale à :

$\overline{\mu_1} = 3 \times 0{,}4 \times \sin\beta = 0{,}41$ D.

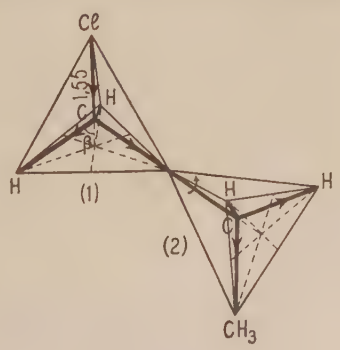


Fig. 21.

Il nous reste donc à composer 4 vecteurs dirigés suivant les directions de valence du tétraèdre (1).

Ces vecteurs ont une composante nulle dans le plan perpendiculaire à C — Cl, suivant C — Cl leur somme est :

$$3 \times 0{,}4 \times \cos \beta + 1{,}55 = 1{,}95 \text{ debyes.}$$

L'expérience a donné 1,94 debyes, l'accord semble donc parfait.

CONCLUSION

Je me suis proposé la réalisation d'un appareil permettant la mesure des constantes diélectriques des liquides avec une très grande précision.

Les mesures, effectuées parallèlement avec le Bureau des Etalons physico-chimiques de Bruxelles sur du benzène fourni par ce laboratoire, montrent que mon but a été largement atteint.

En effet, nos résultats concordent jusqu'à la quatrième décimale, ceci correspond à la précision $\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = 1/20\,000$.

En réalité, mon appareil me donne la constance des résultats jusqu'à la cinquième décimale, ce qui équivaut à $\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = 1/100\,000$.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma profonde reconnaissance à M. le professeur Darmois pour l'orientation qu'il a donnée à mes études, puis pour l'aide et l'encouragement constants que j'ai trouvés ensuite auprès de lui.

Je remercie M. le professeur Timmermans et M. le professeur Jacquemain de la confiance qu'ils m'ont accordée en me réservant l'étude de produits chimiques préparés spécialement dans leurs laboratoires.

Je remercie encore MM. les professeurs Bedeau et Benoît et toutes les personnes qui, par leurs conseils, leur aide matérielle ou leur habileté professionnelle, ont contribué à faciliter ma tâche.

BIBLIOGRAPHIE

1. Lorentz-Lorenz. — *Wied. Annalen*, 1880.
2. Mosetti. — *Mem. Soc. Ital. Sci. Modena*, 1850, **14**, 49.
3. Clausius. — *Die mechanische Wärmetheorie*, 1879, **11**, 94.
4. Debye. — *Phys. Zeits.*, 1912, **13**, 97.

5. Van Arkel et Snoek. — *Transaction of the Faraday Soc.*, 1934, 107.
6. Onsager. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, 1487.
7. Böttcher. — *Rev. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1943, **2**, 62 ; *Physica*, 1938, **5**, 637 ; *Physica*, 1939, **6**, 59 ; *Physica*, 1939, 6, 35 ; *Diss. Leiden*, 1940, 9.
8. Debye. — *Physik Z.*, 1935, **36**, 100.
9. Onsager. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **1**, 487.
10. Franck. — *Trans. of Faraday Soc.*, 1946, 19.
11. Fröhlich. — *Trans. of Faraday Soc.*, 1946, 19.
12. Kirkwood. — *Trans. of Faraday Soc.*, 1946, 19.
13. Bauer et Massignon. — *Cahiers de Physique*, 1944, **20**, 1 ; 1945, **27**, **33**.
14. *Proc. Roy. Soc. A*, 1935, 149.
15. Kirkwood. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 911.
16. Kirkwood Oster. — *J. Chem. Phys.*, 1943, **11**, 175.
17. Darmois. — *L'état liquide de la matière*, Ed. Albin Michel.
18. Fowler. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 1935, 149.
19. Grignard, Pascal.
20. Pauthenier. — *Ann. Phys.*, 1920, 239.
21. *Z. für Phys. Chem.*, 1940, **45**, 323-328.
22. Glycerol and the glycols chemical catalog. Company James Laurie, Ph. I.
23. Dr C. Deite und ing. chem. J. Kluer. — *Das glyzerin.*
24. Errera. — *Le moment électrique en physique et en chimie*, Hermann, 1935.
25. Smyth. — *Dielectric constant and molecular structure*, 1931.
26. Eucken et Meyer. — *Physik Z.*, 1929, **30**, 397-402.
27. Mazur-Wolfke. — *Nature*, 1931, **128**, 584 ; *Acta Polonica*, 1932, **1**, 71-77.
28. Piekara. — *Acta Polonica*, 1932, **1**, 401.
29. Darmois. — *Comptes rendus des séances de la Société de Physique.*
30. Darmois. — *L'électron*, Presses universitaires, 1947.
31. Bedeau. — *Onde électrique*, **4**, 613.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les cristaux électro-opaques.

Vu et approuvé :
Paris, le 25 avril 1948.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Jean CABANNES.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean SARRAILH.

DÉPÔT LÉGAL : 1949, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1980, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, N° 1020. — 3-1949.